

Université de Montréal

**Calcul des propriétés électroniques de polymères à base de
métallocènes, de polymères pontés et du C60.**

par
Paul Boulanger

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

Août, 2006

© Paul Boulanger, 2006.



de
i
11
12
13

de 11

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Calcul des propriétés électroniques de polymères à base de
métallocènes, de polymères pontés et du C60.**

présenté par:

Paul Boulanger

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Robert Cochrane,	président-rapporteur
Michel Côté ,	directeur de recherche
Matthias Ernzerhof,	codirecteur
Radu Ion Iftimie,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Ce mémoire se consacre à l'étude des propriétés électroniques des polymères en portant une attention particulière à la largeur de la bande d'énergie interdite. L'approche théorique utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) jumelée avec l'approximation des pseudopotentiels. Cette approximation est dérivée explicitement, en échantillonnant les articles majeurs qui ont contribué à l'évolution des concepts dans ce domaine. Cette discussion a un but pédagogique et vise à pallier le manque de documentation complète. Les résultats importants de nos recherches comprennent le calcul des propriétés électroniques des polymères à base de ferrocène et à base de cobaltocène. Les premiers sont des semi-conducteurs possédant des largeurs de bandes d'énergie interdite de l'ordre de 1.4 – 2.0 eV selon l'approximation de la densité locale (LDA). Les deuxièmes sont métalliques. Or, une déformation de Peierls, représentée par une dimérisation, contribue à l'ouverture d'une bande d'énergie interdite de l'ordre de 0.4 - 0.6 eV. On a aussi étudié les polymères conjugués nommé polythiophène, polypyrrole et leurs structures similaires de type ponté. Il fut montré que la symétrie et la distribution des charges dans la chaîne de carbone contribuent grandement à la largeur de la bande interdite dans ces polymères. Il fut aussi trouver que le polythiophène-ponté à une largeur de bande interdite supérieure à celle du polythiophène. C'est le contraire dans le cas du polypyrrole-ponté. Enfin, nous nous sommes intéressés à l'ionisation par effet tunnel dans les molécules. Un modèle fut dérivé pour prendre en compte la polarisation des électrons de l'ion sous l'effet du champ électrique externe et du champ provenant de l'électron éjecté.

Mots clés : pseudopotentiel, polymères de métallocènes, polymères pontés, ionisation par effet tunnel

ABSTRACT

This master's thesis is devoted to the study of the electronic properties of polymers. The theoretical approach used is plane-wave pseudopotential assisted density functional theory (DFT). A full discussion (and derivation) of the pseudopotential approximation is provided to mitigate the lack of teaching material on this subject. The important results of this thesis are the electronic properties of ferrocene- and cobaltocene-based polymers. The firsts are semi-conductors with band gaps of the order of 1.4 – 2.0 eV within the local density approximation (LDA) formalism. The seconds are metallic. Unfortunately a Peierls distortion opens a band gap of the order of 0.4 - 0.6 eV in the cobaltocene-based polymers. Another major result concerns the band gap of conjugated polymers. Polythiophene, polypyrrole and their ladder-type versions were analyzed within DFT utilizing numerous functionals. It was found that symmetry and charge distribution within the carbon backbone are important factors contributing to the band gaps. It was found also that the band gap of ladder-polythiophene is greater than the band gap of polythiophene, which is in contrast with earlier studies. This can be explained by the change in symmetry of the backbone. The contrary was found for ladder-polypyrrole, because charge distribution is of greater importance in this polymer. Lastly, we also studied tunnel ionization in molecules. We derived a quasianalytical model that takes into account multielectron processes through the polarizability of the resulting ion.

Keywords : Pseudopotentials, metallocene based polymers, ladder-type polymers, tunnel ionisation

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES ANNEXES	xvii
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES	xviii
REMERCIEMENTS	xx
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : THÉORIE DE LA MÉTHODE DES PSEUDOPO- TENTIELS <i>AB INITIO</i> APPLIQUÉE À LA DFT	4
1.1 Une trop brève discussion de la DFT et de l'équation de Kohn-Sham	6
1.1.1 Le Théorème de Hohenberg et Kohn	9
1.1.2 L'équation de Kohn-Sham	14
1.2 Problématique reliée à la résolution numérique de l'équation de Kohn- Sham	18
1.2.1 Discussion de l'approche basée sur une base d'ondes planes .	19
1.2.2 Les problèmes reliés à l'utilisation des ondes planes	22
1.3 Pseudopotentiel	25
1.3.1 La méthode des ondes planes orthogonalisées(OPW) de Her- ring et la formulation des pseudopotentiels de Phillips et Kleinman	25
1.3.2 Le Théorème d'annulation de Cohen et Heine	30

1.3.3	La limite asymptotique des propriétés de diffusion électroniques par un potentiel sphérique	32
1.3.4	Pseudopotentiel conservant la norme	40
1.3.5	Séparation de Kleinman-Bylander	46
1.3.6	Considérations pratiques pour la génération d'un pseudopotentiel	52
1.3.7	Les pseudopotentiels ultra-lisses de Vanderbilt	75
1.3.8	Le formalisme PAW de Blöchl	82

CHAPITRE 2 : ÉTUDES DES POLYMÈRES À BASE DE MÉTAL- LOCENES 87

2.1	Présentation de nos intérêts de recherche	87
2.1.1	Introduction aux polymères et aux plastiques	88
2.1.2	Les polymères conducteurs actuels	92
2.1.3	Les métallocènes	94
2.1.4	Les polymères à base de métallocène	97
2.2	Théorie de la déformation de Peierls	101
2.2.1	Déformation dans la chaîne unidimensionnelle	101
2.2.2	Quelques mots sur les déformations en trois dimensions . . .	105
2.2.3	La déformation de Peierls expliqué par la fonction de réponse	107

CHAPITRE 3 : ARTICLE : THEORETICAL STUDY OF METAL- LOCENE BASED POLYMERS 112

3.1	Introduction	113
3.2	Computational Methods	115
3.3	Results and Discussion	117
3.3.1	Polyferrocene polymers	117
3.3.2	Polycobaltocene	118
3.3.3	Cobaltocene doped polyferrocene- <i>trans</i>	126
3.4	Conclusion	127
3.5	Acknowledgments	128

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DE LA VARIATION DE LA LARGEUR DE LA BANDE INTERDITE DANS LES POLY- MÈRES PONTÉS	129
4.1 Le polythiophène et le polythiophène ponté	129
4.1.1 Le modèle des liaisons fortes appliqué au polyacétylène et aux polymères pontés	132
4.2 L'étude du polypyrrole et du polypyrrole ponté	139
CHAPITRE 5 : ARTICLE : <i>AB INITIO</i> STUDY OF LADDER-TYPE POLYMERS	141
5.1 Introduction	142
5.2 Computational Methods	144
5.3 Results and Discussion	145
5.3.1 Thiophene based polymers	145
5.3.2 Pyrrole based polymers	152
5.4 Conclusion	154
5.5 Acknowledgments	154
CHAPITRE 6 : THÉORIE DE L' IONISATION PAR EFFET TUN- NEL DANS LES MOLÉCULES COMPLEXES . .	155
6.1 Présentation de la théorie ADK	157
6.1.1 La théorie ADK moléculaire	165
6.2 Discussion de la contribution scientifique apportée par notre recherche	168
6.2.1 Ma contribution dans l'élaboration de cet article	169
CHAPITRE 7 : ARTICLE : THEORY OF TUNNEL IONIZATION IN COMPLEX SYSTEMS	172
CONCLUSION	183
BIBLIOGRAPHIE	186
III.0.2 Les harmoniques sphériques	207
III.0.3 Les fonctions de Bessel	208
IV.0.4 La fonction hypergéométrique confluyente	213

IV.0.5	Solution des propriétés de diffusion du potentiel coulombien	214
IV.0.6	Le potentiel coulombien modifié	215
V.1	Test of the Co pseudopotential	217
V.2	Ferrocene wavefunctions	219
V.3	Deformation in cobaltocene-based polymers	219

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Tableau des valeurs propres de l'atome de cobalt pour un calcul LDA tout électron.	56
3.1	Equilibrium structure of the ferrocene-based polymers, of the ferrocene monomer and of the dimmers, all calculated within the LDA. The bond lengths are in angströms.	119
3.2	Equilibrium structure of the cobaltocene-based polymers, of the cobaltocene monomer and of the dimmers, all calculated within the LDA. The bond lengths are in angströms.	120
3.3	Energies of the various magnetic structures of polycobaltocene- <i>trans</i> within the LDA.	123
3.4	Modified bond length in the Peierls distorted polcobaltocenes. The displacement of the monomers is noted ΔU and corresponds to the difference in the bond lengths and not a projection of this displacement in the polymer axis. The structure of individual monomers are not modified.	125
5.1	Bader charges on each atom of the four polymers. The C_α and C_β refers to the central atom defining these angles and the atom X is sulfur or nitrogen depending on the atomic configuration.	145
5.2	Calculated bond lengths of the polymers using different fonctionnals implemented in the Gaussian03 code and the Abinit package.	147
5.3	Calculated band gaps for different fonctionnals of the selected polymers given in eV.	149
5.4	Variations of the band gaps of Table 5.3 given in eV.	150
V.1	Equilibrium structure of the cobaltocene monomer with various methods. All bond lengths are in angströms. The experimental data are from the paper of Ammeter and al. ^[1]	218

V.2	Energy levels of the cobaltocene monomer. The energies are in hartree.	219
V.3	Equilibrium structure of polycobaltocene- <i>trans</i> . All of the coordinates are in angströms.	221

LISTE DES FIGURES

1.1	Représentation de l'homomorphisme existant entre le potentiel et la densité. Cette figure est inspirée du livre Dreizler et Gross ^[2] qui présente en plus de détail la DFT.	12
1.2	Composante radiale des fonctions d'ondes de l'aluminium. Généré avec la distribution fhi98pp.	22
1.3	Trois pseudopotentiels p de l'atome de carbone. Le pseudopotentiel possédant une courbure nulle près de l'origine correspond effectivement au plus lisse. Cette figure est tirée de l'article de Trouiller-Martins ^[3]	59
1.4	Parties radiales des fonctions tout électron pour l'atome de cobalt.	63
1.5	Parties radiales des fonctions tout électron $3d$, $4s$ et $4p$ pour l'atome de cobalt, ainsi que leur pseudo-fonctions associées.	64
1.6	Densité électronique du coeur pour l'atome de cobalt. Cette densité est tirée du calcul initial tout électron. On voit aussi sur la figure la densité associée aux pseudo-fonctions d'onde des électrons de valence. Il est apparent qu'il y a un grand chevauchement entre les densités, indiquant la nécessité d'incorporer une correction non-linéaire provenant des électrons de coeur.	68
1.7	Densité électronique du coeur pour l'atome de cobalt. Cette densité est tirée du calcul initial tout électron. On voit aussi sur la figure la densité associée aux pseudo-fonctions d'onde des électrons de valence. Enfin, la pseudo-densité de coeur associée à un rayon de coupure de $r_{nlc} = 0.9$ est illustré. Le chevauchement est excellent si on considère seulement la pseudo-densité du coeur.	69
1.8	Dérivées logarithmiques des moments angulaires s , p et d du cobalt. Le pseudopotentiel utilise le potentiel s comme local et tous les autres paramètres sont définis tout au long du texte.	71
1.9	Tableau représentant les erreurs engendrées lorsque l'on change de configuration. On a utilisé le fondamentale comme référence, ce qui explique les erreurs nuls pour cet état.	73

1.10	La ligne pleine représente la partie radiale de la fonction d'onde $2p$ de l'oxygène. La pseudo-fonction d'onde associée aux formalismes HSC est représentée par la ligne pointillée. Enfin, la pseudo-fonction d'onde correspondant au formalisme ultra-lisse de Vanderbilt est représentée par la ligne en trait. Cette figure est tirée de l'article de Vanderbilt ^[4]	78
1.11	Figure schématique représentant la base d'un calcul PAW. La valeur d'un observable quelconque est égale à la somme de la contribution des fonctions lisses calculées avec les ondes planes et des fonctions localisées calculées avec des fonctions atomiques. On doit retirer la contribution des fonctions lisses à l'intérieures de la région sphérique définissant les fonctions radiales. Cette figure est tirée des notes de cours de F. Jollet et M. Torrent qui sont disponible sur le site : www.abinit.org	84
2.1	a) Structure expérimentale du polyacétylène- <i>trans</i> et b) défaut causé par l'oxydation d'un des atomes de carbone. Ce défaut correspond à un soliton puisqu'il correspond à une transition entre deux structures possibles du polyacétylène. Cette figure est tirée de l'article de Heeger ^[5]	93
2.2	Structure de la molécule de ferrocène.	94
2.3	a) Structure du $Fv(FeCp)_2$ et b) structure du Fe_2Fv_2	95
2.4	Bande parabolique fictive pour notre chaîne unidimensionnelle. Cette image est tirée du livre de Peierls. ^[6]	102
2.5	La courbe en pointillé représente notre bande parabolique repliée dans la première zone de Brillouin de la chaîne déformée. La courbe pleine représente la bande de la chaîne déformée. Le potentiel de déformation a ouvert des bandes d'énergie interdite au centre et aux frontières de zone.	103
2.6	Bande de la chaîne déformée dépliée sur la zone de Brillouin de la chaîne originale. La déformation de Peierls a ouvert des discontinuités aux vecteurs d'onde k_p	104
2.7	Approximation linéaire des bandes près de l'énergie de Fermi pour métal unidimensionnel.	108

- 3.1 Structures of : a) polyferrocene-*cis* and b) polyferrocene-*trans*, where $M = \text{Fe}$ or Co and $n=\infty$ 114
- 3.2 LDA band structure of : a) polyferrocene-*cis* and b) polyferrocene-*trans*. The unit cell of the *cis* form possesses two monomers, which causes the zone folding. They possess indirect band gaps (between X and Γ) of value : a) 1.55 eV and b) 2.25 eV. 121
- 3.3 LDA band structure of : a) polycobaltocene-*cis* and b) polycobaltocene-*trans*. These polymers are metallic because of the open-shell nature of cobalt. 122
- 3.4 LDA band structure of the Peierls deformed : a) polycobaltocene-*cis* and b) polycobaltocene-*trans*. They possess direct band gaps of value : a) 0.43 eV and b) 0.61 eV. 125
- 3.5 LDA band structure of the cobaltocene-doped polyferrocene-*trans*. 127
- 4.1 La structure du polythiophène (PT) et du polythiophène ponté (LPT). 130
- 4.2 La structure du polyacétylène-*trans* sans déformation de Peierls. Il faut noter que tous les liens sont semblables et donc que tous les atomes de carbone sont équivalents. 134
- 4.3 La structure de bandes du polyacétylène-*trans* sans déformation de Peierls. La bande en bleu est la HOMO et la bande en rouge est la LUMO. Le polyacétylène-*trans* avec tous ses liens équivalents est donc métallique. Il faut noter que les énergies sont arbitraires puisqu'on ne connaît pas la valeur des intégrales de recouvrement. Dans ce cas, tous les paramètres ont été fixés à l'unité. 136
- 4.4 La structure de bandes du polyacétylène-*trans* avec une déformation de Peierls. La bande en bleu est la HOMO et la bande en rouge est la LUMO. Il faut noter que les énergies sont arbitraires puisqu'on ne connaît pas la valeur des intégrales de recouvrement. Dans ce cas, tous les paramètres ont été fixés à l'unité, sauf γ qui a une valeur de 0.9. 137
- 4.5 La structure du polyacétylène-*cis* sans déformation de Peierls. Il faut remarquer que dans l'approximation que seulement les deux premiers voisins ont du recouvrement, la structure n'est pas importante. On peut alors choisir la cellule unitaire dessinée. 138

4.6	La structure du polypyrrole (PPy) et du polypyrrole ponté (LPPy).	139
5.1	Atomic structures of the polymers and oligomers. The first structure on the left represents the non-ladder polymers and the one on the right is for the ladder-type polymers. For the PT and LPT the atom X is sulfur and for the PPy and LPPy the X atom is nitrogen. Dec refers to the $C_{10}H_{21}$ group.	146
5.2	LDA band structure of PT and LPT	149
5.3	LDA band structures of PPy and LPPy . The dashed line represents the nearly free electron states(NFE).	152
6.1	Graphique cartésien représentant les coordonnées ξ et η . Les courbes bleues sont les courbes de η constant et les courbes rouges sont les courbes de ξ constant. La coordonnée ϕ fait tourner ces paraboles autour de l'axe ξ	158
6.2	Potentiel effectif V_1 pour les valeurs des paramètres : $\beta_1 = 1$, $m = 2$ et $E = 0.14$. Le potentiel répulsif dû au moment angulaire de cette orbitale signifie que le minimum absolue se situe à 1.4 bohr du noyau atomique. L'électron est coincé à cette position.	160
6.3	Potentiel effectif V_2 pour les valeurs des paramètres : $\beta_2 = 1$, $m = 2$ et $E = 0.14$. L'électron peut maintenant traverser la barrière grâce à l'effet tunnel.	161
6.4	Potentiel effectif V_2 pour les valeurs des paramètres : $\beta_2 = 1$, $m = 2$ et $E = 0.14$. On a maintenant ajouté la position η_0 pour le formalisme WKB et l'énergie cinétique de l'électron éjecté $K(\eta)$. Il faut noter que le paramètre η_0 est choisi arbitrairement à l'intérieur de la barrière de potentiel.	163
6.5	Schéma du flux d'électron dans la direction $\hat{\eta}$. Le plan perpendiculaire à une aire déterminée par la distance ρ	164
7.1	Charge state of C_{60} after ionization versus onset intensity I_s . For a definition see text. Full squares, experiment in Ref. [6]; empty triangles pointed up, theory for $l = 5$, m degenerate; empty triangles pointed down, theory for $l = 1$, $m = 0$; empty circles, theory ($l = 5$) without angular momentum (l -)barrier for $Z \leq 2$	180

7.2	Laser intensity versus Δ for C_{60}^{4+} . Graph 1, Δ as determined by ADK theory ; graph 2, Δ as given below Eq. (7.7) ; full square, experimental value from Ref. [6].	181
I.1	Représentation de la sphère délimitant les éléments de notre base.	196
II.1	Représentation de l'influence du préconditionneur K sur la direction de la plus forte pente (ζ). L'erreur sur la fonction d'onde $\delta\psi$ est aussi représenté. Cette figure est tirée de l'article de Payne <i>et al.</i> ^[7]	201
II.2	Organigramme de l'algorithme du gradient conjugué appliqué à la solution du système de Kohn-Sham. Adapté de l'article de Payne <i>et al.</i> ^[7]	203
V.1	LDA band structure of α -Co. The dashed bands represents spin down bands. The magnetization is evident in our band structure.	218
V.2	Wavefunctions for polyferrocene- <i>trans</i> , $Fv(FeCp)_2$ and the ferrocene monomer. For the small molecules, the Gaussian package was used.	220

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Définition de l'énergie de coupure d'une base d'ondes planes	195
Annexe II :	Algorithme pour solutionner l'équation de Kohn-Sham	198
Annexe III :	Les fonctions sphériques de Bessel, de Neumann et les harmoniques sphériques	207
Annexe IV :	La diffusion par un potentiel coulombien	212
Annexe V :	Supplementary Information : Electronic structure of metallocene based polymers	217

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

- DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)
- HK** : Hohenberg et Kohn
- KS** : Kohn-Sham
- HF** : Hartree-Fock
- TF** : Thomas - Fermi
- TFD** : Thomas-Fermi-Dirac
- LDA** : Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)
- PBE** : Fonctionnelle du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof
- B3LYP** : Fonctionnelle incorporant de l'échange exacte élaborée par Becke en 1993
- \mathbf{G}_{\max}** : Vecteur d'onde maximal contenu dans notre base d'ondes planes représentant les états propres du système
- E_{cut}** : Taille de la base d'ondes planes (identifiée par l'énergie cinétique de l'onde plane la plus énergétique)
- FFT** : Algorithme ultra-optimisé pour faire les transformés de Fourier (*Fast Fourier Transform*)
- OPW** : Méthode des ondes planes orthogonalisées proposé par Herring en 1940 (*Orthogonalized Plane Waves*)
- NCPP** Pseudopotentiel conservant la norme proposé par Hamann, Schlüter et Chiang (*Norm-Conserving Pseudopotentials*)
- HOMO** : Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- LUMO** : Orbitale moléculaire inoccupée de moindre énergie (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- LED** : Diode photoluminescente (*Light-Emitting Diode*)
- OLED** : Diode photoluminescente organique (*Organic Light-Emitting Diode*)

PANI : Le polymère nommé polyaniline

PT : Le polythiophène

LPT : Le polythiophène-ponté (*Ladder-Polythiophene*)

PPy : Le polypyrrole

LPPy : Le polypyrrole-ponté (*Ladder-Polypyrrole*)

ADK : Théorie de Ammosov-Delone-Krainov de l'ionisation par effet tunnel

MO-ADK : Théorie ADK généralisée pour les molécules

NFE : Électron quasi-libre (*Nearly Free Electron*)

SAE : Approximation d'un seul électron actif dans l'ionisation par effet tunnel (*Single Active Electron*)

LMS : Ansatz incorporant les effets multi-électron à longue-portée présent dans un champ électrique intense (*long-range multi-electron strong-field ansatz*)

WKB : Méthode de Wentzel-Kramers-Brillouin pour résoudre la fonction d'onde associée à un puits de potentiel quelconque

REMERCIEMENTS

En premier lieux je veux remercier Christelle Vanlaer pour avoir accepté de partager ma vie et ainsi de m'avoir donné le bonheur. Enfin, je la remercie aussi pour tous les sandwiches qu'elle m'a préparés pendant l'écriture de ce mémoire.

Une place spéciale revient aux nombreux professeurs qui ont marqué ma vie avec leur enseignement. Je tiens à remercier Michel Côté pour son soutien constant durant ma maîtrise, pour tout le temps qu'il a consacré à ma formation et pour les occasions merveilleuses qu'il m'a offertes. Pareillement, je veux remercier Matthias Ernzerhof pour ses nombreux conseils et ses nombreuses leçons sur la structure électronique, pour sa connaissance immense des fonctionnelles et des limites de la DFT et je le remercie surtout pour sa patience envers ma fâcheuse tendance à ne pas le consulter assez fréquemment. Je serais toujours fier de penser que vous êtes mes pères académiques.

Je remercie Simon Pesant, Benjamin Tardif et Jasmin Robert, mes trois fidèles compagnons, qui ont été à mes côtés depuis le tout début de mon aventure dans le monde des responsabilités. Je remercie Simon pour son côté pragmatique qui a souvent heurté mon idéalisme, me forçant à garder les pieds fermement enracinés sur terre. Je remercie Benjamin pour sa confiance en soi débordante qui m'a souvent poussé à lui ressembler. Enfin je remercie Jasmin pour les innombrables rires que nous avons partagés. Sachez les gars que je vais toujours vous considérer comme mes meilleurs amis, malgré les occupations de la vie qui nous séparent aujourd'hui.

Je veux aussi remercier mes collègues, qui devinrent avec le temps mes amis : Benoît Boucher pour les innombrables invitations à aller jouer à D&D chez lui, sa tendre moitié pour les nombreux repas savoureux qu'elle nous a préparés, Guillaume Dumont pour son appui pour ouvrir la fenêtre malgré les objections de Simon, Xavier Urly pour avoir rendu notre bureau beaucoup plus "cool" de part sa présence, Danny Pérez pour avoir toujours répondu à toutes mes questions informatiques avec un sourire, tous les autres membres du groupe de Michel pour m'avoir appris les notions fondamentales de mon domaine.

INTRODUCTION

Depuis l'accroissement rapide de la puissance des ordinateurs, les modèles numériques sont devenus un standard en physique et en chimie théorique. Leurs applications ont tellement augmenté que l'on désigne maintenant cette approche comme un domaine à part entière. Ceci est évident dans la littérature scientifique de ces dernières années, où de plus en plus d'articles rapportent des résultats obtenus par des simulations numériques et des revues entières se spécialisent à la présentation des avancées des techniques numériques. Les approches numériques ont pris tellement d'ampleur, qu'il est maintenant presque impossible d'envisager des recherches théoriques sur les propriétés des matériaux sans connaître les bases de ces approches. Il n'est pas surprenant que cette effervescence ait apporté une multitude de raffinements théoriques dans le but de rendre plus accessible le calcul des propriétés des matériaux.

L'élaboration de ces modèles numériques présente un défi majeur, car elle nécessite l'incorporation d'ingrédients physiques permettant de reproduire fidèlement la complexité des phénomènes présents dans la matière tout en s'efforçant de réduire les demandes en mémoire et en nombre d'opérations. Ces deux critères sont souvent exclusifs et leur unification n'est pas aisée. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un de ces modèles qui réussit à marier ces deux critères de façon satisfaisante. La DFT s'est lentement imposée comme la technique standard du calcul des propriétés électroniques des matériaux. Bien que ses résultats ne soient pas parfaits, elle permet de reproduire les mesures expérimentales de plusieurs propriétés de la matière avec une erreur relative d'environ 1 %. Toutes mes recherches sur les propriétés électroniques des polymères furent basées sur cette approche.

Une des difficultés majeures, que j'ai rencontrée dans ma maîtrise, fut la compréhension de l'approximation des pseudopotentiels. Bien que leur concept de base soit facile à comprendre, la multitude de formes et de propriétés qu'ils peuvent prendre ont été un obstacle dans la compréhension profonde de mes résultats. Comme on le verra plus tard, les pseudopotentiels cachent en leur sein une physique intéressante et fondamentale aux calculs numériques. Il faudra se souvenir que les calculs sont

limités par la validité des pseudopotentiels utilisés. L'utilisation d'un pseudopotentiel non approprié peut souvent mener à des résultats complètement aberrants. Ceci rend la compréhension de cette approximation extrêmement importante pour correctement interpréter les résultats obtenus avec une simulation.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire furent obtenus dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité exploitant les avantages de l'approximation des pseudopotentiels. Pour permettre au lecteur de bien situer la pertinence des résultats présentés, je juge pertinent de présenter en détail cette approximation, ainsi que le pseudopotentiel de cobalt utilisé pendant mes travaux. Il ne faut jamais oublier que les propriétés que l'on calcule sont reliés à de petites différences d'énergie totale lorsque l'on varie un paramètre physique, par exemple : l'énergie de cohésion est définie comme la différence entre l'énergie totale d'un système et l'énergie totale de ses composantes. Il est alors primordial de s'assurer que les erreurs associées à notre approximation soient négligeables et que celle-ci ne modifie pas les résultats.

On mettra donc l'emphase sur l'explication de l'approximation des pseudopotentiels, au lieu de s'attarder sur les détails de la DFT. Ceci constitue un choix personnel basé sur le fait qu'il existe une littérature riche portant sur les détails de la théorie de la fonctionnelle de la densité. J'invite donc le lecteur à se référer au livre de Dreizler et Gross ^[2] s'il veut se familiariser davantage avec les détails de cette théorie. De son côté, l'approximation des pseudopotentiels est très peu abordée dans les livres pédagogiques. A ma connaissance, il n'existe aucun recueil développant avec autant de détails que ce mémoire cette approximation.

De même, plusieurs méthodes ab-initio existent pour améliorer l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux, citons parmi celles-ci : la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT), l'approximation GW et l'équation de Bethe-Salpeter ^[8]. Ces méthodes ne furent pas utilisées dans ma maîtrise, principalement parce qu'elles demandent beaucoup de temps de calcul et que ce niveau de précision n'était pas nécessaire pour nos travaux. Ainsi, je ne présenterai pas leurs bases théoriques, le lecteur peut se référer aux ouvrages cités et les références qui y sont contenues.

L'absence de livre de référence sur les pseudopotentiels signifie que l'on doit se tourner directement vers les articles originaux qui sont malheureusement trop concis pour avoir un grand impact pédagogique. Cela fut une grande frustration pour moi durant mon projet de maîtrise. L'un des buts de ce mémoire est donc de présenter les pseudopotentiels d'un point de vue plus pédagogique. La discussion des concepts majeurs est donc approfondie pour les rendre abordables par un étudiant débutant ses études dans la physique de la matière condensée. Ceci m'a amené à écrire un premier chapitre plus volumineux que prévu. Mais j'espère que celui-ci sera d'une grande utilité pour les futurs étudiants des groupes de Michel Côté et de Matthias Ernzerhof.

Le premier but de ce mémoire est de présenter les articles réalisés pendant ma maîtrise. Ces articles sont intégrés à la fin de leur chapitre respectif. Je ne vais donc pas représenter les résultats présents dans ceux-ci. Je vais plutôt présenter dans ces chapitres les théories sous-jacentes, les problématiques explorées et les intérêts présentés par ces recherches. Le deuxième chapitre va se consacrer au sujet majeur de ma maîtrise, l'étude des propriétés électroniques des polymères à base de métallocènes. On va voir que ce projet avait pour but d'explorer des polymères pouvant posséder la conductivité électrique des métaux. Je vais aussi dériver la théorie de la déformation de Peierls, l'obstacle majeur à l'existence de métaux unidimensionnels.

Le troisième chapitre abordera les polymères conjugués, dont le polythiophène et le polypyrrole. On va explorer les phénomènes régissant la largeur de la bande d'énergie interdite dans ces polymères. Le but de cette recherche étant la compréhension nécessaire de ces phénomènes pour aider à l'élaboration d'un polymère intrinsèquement métallique. Enfin, dans le dernier chapitre, on va quitter les polymères pour aborder l'ionisation par effet tunnel dans les molécules. Ce projet fut réalisé en collaboration avec le groupe du professeur Thomas Brabec de l'Université d'Ottawa. Je vais y présenter la théorie ADK de l'ionisation par effet tunnel de l'atome hydrogénoïde ainsi que sa généralisation aux molécules. Ceci permettra une meilleure compréhension de la dérivation de la théorie présentée dans l'article. Je vais aussi discuter ma contribution à ce travail.

CHAPITRE 1

THÉORIE DE LA MÉTHODE DES PSEUDOPOTENTIELS *AB INITIO* APPLIQUÉE À LA DFT

*“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble”*¹

La mécanique quantique possède un programme audacieux : expliquer l'énorme diversité des formes de la matière, des particules élémentaires jusqu'aux cristaux moléculaires composés de milliards de milliards d'atomes. La complexité des systèmes, qui est à l'origine de la richesse des phénomènes observables, nécessite une théorie qui reproduit sa complexité. On peut s'en convaincre en observant l'augmentation de la complexité de l'équation de Schrödinger lorsqu'on se déplace dans le tableau périodique, en partant de l'atome d'hydrogène jusqu'aux atomes les plus lourds. Nous pouvons trouver une solution analytique pour l'atome d'hydrogène, mais déjà à l'atome d'hélium il nous faut recourir à des calculs numériques, car le terme d'interaction électron-électron devient trop difficile à traiter. La situation se gâte rapidement par la suite, car la complexité de la fonction d'onde augmente de façon exponentielle avec le nombre d'électrons. En effet, il faut se souvenir que la fonction d'onde dépend des coordonnées de chaque électron. La quantité de mémoire nécessaire pour stocker des fonctions d'ondes numériques dépasse donc les limites de la technologie actuelle pour seulement quelques électrons.

Il faut alors développer une théorie se basant sur une quantité plus simple que la fonction d'onde, tout en permettant de calculer tout les observables de notre système. Le théorème de Hohenberg et Kohn^[9], montre qu'il est possible de construire une théorie à partir de la densité électronique du système. Celle-ci est beaucoup plus simple que la fonction d'onde, car elle ne dépend que d'une seule

¹Paul Dirac, *Quantum mechanics of many-electron systems*, Proceedings of the Royal Society of London, pp.714. (1929)

coordonnée qui définit tout le système. Cette immense simplification justifie les efforts investis dans la solution numérique de ce problème.

Cette simplification a un prix, nous devons maintenant exprimer toutes les quantités de l'équation de Schrödinger originale comme des fonctionnelles de la densité. Ces fonctionnelles peuvent être extrêmement complexes, et nous ne les connaissons pas explicitement. Les termes les plus difficiles deviennent les termes à plusieurs électrons, comme l'énergie cinétique et le terme d'interaction électron-électron. Plusieurs approximations ont été proposées pour calculer ces termes, mais la plus efficace fut proposée par Kohn et Sham^[10]. Leur stratégie consiste à représenter le système d'électrons interagissant par un système possédant la même densité, mais dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux.

Bien que l'équation de Kohn-Sham réduit fortement la complexité du problème, en permettant de considérer des électrons non interagissant, les applications numériques du formalisme de la DFT demeurent très coûteuses en ressources numériques. Cela est en partie dû à la nécessité de discrétiser l'espace dans ces méthodes. On doit former une grille de points sur laquelle seront représentées les fonctions d'onde et sur laquelle auront lieu les opérations du calcul. Il faut prendre soin de choisir une grille assez fine pour échantillonner les variations rapides de la fonction d'onde, car plusieurs quantités observables en dépendent, par exemple l'énergie cinétique. Ceci revient à dire que nous devons choisir un très grand nombre d'ondes planes pour représenter un tel système dans l'espace réciproque. Il faudra alors emmagasiner en mémoire de grandes matrices et faire de nombreuses opérations. Nous allons voir dans ce chapitre une technique permettant de décrire la dynamique des électrons de valence, en approximant les fonctions d'onde par des fonctions lisses, c'est-à-dire ne comportant pas de noeud. Ceci diminuera considérablement le nombre d'opérations et de mémoire requise.

Je vais présenter, dans ce chapitre, le formalisme théorique utilisé durant ma maîtrise. Je vais faire un bref survol de la DFT, en m'attardant surtout sur l'équation de Kohn-Sham, pour définir les problématiques qui continuent de justifier les travaux fondamentaux sur la physique et la chimie de la matière condensée. La plupart de cette section est inspirée en grande partie des nombreuses présenta-

tions et discussions avec mes directeurs : Michel Côté et Matthias Ernzerhof. Je vais ensuite explorer les problématiques inhérentes à l'application numérique des différentes méthodes, puisque la complexité des systèmes dépasse largement les traitements analytiques.

Nous verrons qu'il est possible de pallier à ces problèmes en apportant une nouvelle approximation, celle des pseudopotentiels, qui peut être ajustée pour minimiser son impact sur la qualité des résultats. Cela permettra ensuite de discuter de l'approximation des pseudopotentiels en les mettant dans le contexte de leur utilité. Je ferai alors une dérivation de cette approximation en suivant la chronologie des articles et des méthodes permettant leur élaboration. Ainsi, il sera évident que les pseudopotentiels sont des quantités qui évoluent rapidement avec les méthodes. Je terminerai ce chapitre en présentant les stratégies pour générer un bon pseudopotentiel, en prenant pour exemple le cobalt.

1.1 Une trop brève discussion de la DFT et de l'équation de Kohn-Sham

La fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons est une quantité beaucoup trop complexe pour être utilisée facilement dans les applications réelles. Cette constatation était déjà évidente dans les premières années de la mécanique quantique. La nécessité de remplacer la fonction d'onde par une quantité plus simple, ou de simplement réduire la complexité de la fonction d'onde elle-même, a ainsi alimenté la recherche dans la physique de la matière condensée et de la chimie quantique. C'est de cette dernière, que la plupart des techniques approximant la fonction d'onde furent élaborées. Parmi celle-ci, évoquons la théorie de Hückel, la méthode de Hartree et de Hartree-Fock (HF). Ces méthodes de plus en plus raffinées permettent de traiter les systèmes d'électrons interagissant avec plus en plus de précision.

La méthode de Hartree-Fock inclut l'antisymétrie des fonctions d'onde en les exprimant avec un déterminant des fonctions d'onde à un électron, le déterminant de Slater. Cette analyse mène à une énergie totale du système à plusieurs électrons qui possède un terme propre à l'antisymétrie de la fonction d'onde. Ce terme, que

nous nommons *l'énergie d'échange*, correspond à l'interaction de deux électrons possédant des spins parallèles et donc n'étant pas dans la même orbitale spatiale. Ce terme est négatif, ce qui signifie que cette interaction stabilise les configurations possédant le plus de spins parallèles, ce qui vient reproduire la première loi de Hund : de tous les états que nous pouvons former en plaçant n électrons dans $2(2l+1)$ orbitales d'un niveau électronique partiellement complet, celui qui minimise l'énergie est celui possédant le plus grand nombre quantique de spin S et qui obéit au principe d'exclusion de Pauli.

La méthode HF repose sur une grande approximation, car nous représentons notre fonction d'onde par un seul déterminant de Slater. Une amélioration importante de la technique se nomme la méthode de l'interaction des configurations (CI, "Configuration Interaction"). Dans cette méthode, nous construisons plusieurs déterminants de Slater correspondant aux états excités du système électronique et la fonction d'onde devient une combinaison linéaire de ces déterminants. Il est clair que l'énergie obtenue est alors inférieure ou égale à l'énergie HF, car nous avons augmenté le nombre de degrés de liberté accessibles. Nommons cette différence d'énergie, *l'énergie de corrélation*. Il existe d'autres méthodes pour inclure la corrélation dans ce type de calculs, le lecteur souhaitant approfondir ce sujet peut consulter le livre de chimie quantique de Szabo et Oslund ^[11].

Le désavantage majeur des méthodes par approximation des fonctions d'onde demeure l'utilisation de cette dernière. L'ayant exprimé en termes de déterminant de Slater diminue grandement sa complexité, mais l'application du principe variationnel à l'énergie HF permet de construire l'opérateur de Fock, F , qui dépend explicitement de la fonction d'onde. Or, cette dépendance signifie que pour le construire, il faut calculer des intégrales de la forme :

$$\left\langle \phi_m \phi_l \left| \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \phi_n \phi_k \right\rangle \quad (1.1)$$

où les ϕ sont les fonctions d'onde à un électron contenues dans le déterminant de Slater, et les \vec{r} sont les coordonnées des électrons. Comme il fait intervenir quatre fonctions d'onde, le nombre d'intégrales à évaluer est très grand, puisqu'il faut considérer toutes les combinaisons possibles. Or, comme le nombre d'orbitales nécessaires pour traiter un système augmente rapidement avec le nombre d'électrons,

les techniques basées sur la méthode HF sont sévèrement limitées par les ressources numériques disponibles.

Je mentionne brièvement ces deux méthodes pour aborder les concepts d'énergie d'échange et de corrélation qui reviendront dans la discussion de l'équation de Kohn-Sham. Il faut garder en mémoire que ces énergies proviennent de l'interaction de plusieurs électrons et dépendent explicitement du spin. Ceci laisse présager des problèmes lorsque nous chercherons à exprimer ces quantités en terme seulement de la densité électronique, car celle-ci ne dépend explicitement que de la coordonnée spatiale d'un électron, selon la définition :

$$n(\vec{r}_1) = N \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N), \quad (1.2)$$

ce qui signifie que l'on a retiré de cette quantité les informations sur les corrélations à plusieurs électrons. Or, ce sont de ces termes que proviennent les énergies d'échange et de corrélation. Incorporer ces termes dans un formalisme ne dépendant que de la densité sera alors difficile et la source de plusieurs approximations.

Il est évident que la densité est une quantité beaucoup plus simple que la fonction d'onde, elle ne dépend que d'une seule coordonnée ce qui signifie que sa complexité n'augmente pas exponentiellement avec le nombre d'électrons. Ce qui indique que la densité est un bon candidat pour élaborer un formalisme plus adapté aux systèmes à plusieurs électrons. L'idée n'est pas récente, car déjà en 1927, Thomas et Fermi (TF) proposent une théorie statistique basée sur la densité pour calculer les propriétés des atomes. Leur approche consiste à remplacer l'énergie cinétique des électrons interagissant par celle d'un gaz d'électrons libres homogènes qui possède la même densité. L'échange se fait de façon local, c'est-à-dire qu'à chaque point de l'espace, on fait correspondre les densités.

La théorie TF n'est pas très exacte, car elle utilise le gaz d'électrons homogène pour approximer l'hamiltonien, sans incorporer de termes correctifs pour l'énergie d'échange et de corrélation. Ces deux composantes sont alors complètement absentes. Ceci est un défaut grave qui montre que le formalisme TF ne reproduit pas les règles de Hund et ainsi les niveaux atomiques. Il n'est pas surprenant qu'elle

ne donne pas de bonnes énergies de liaison, souvent elle ne réussit même pas à lier les molécules. En 1930, Dirac améliora le formalisme TF en incorporant l'énergie d'échange en utilisant lui aussi une approximation locale basée sur le gaz d'électrons homogène. Cette correction améliore les résultats, mais l'approximation faite pour l'énergie cinétique dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) demeure encore insatisfaisante. L'erreur absolue sur les énergies totales est encore trop grande, les énergies de liaison calculées demeurent ainsi incorrectes et peu fiables.

1.1.1 Le Théorème de Hohenberg et Kohn

Les théories précédentes reposaient sur des approximations pour rendre le problème plus simple, soit sur la fonction d'onde ou sur l'hamiltonien du système. La théorie de TF exprime l'énergie en fonction de la densité, mais rien ne démontre que l'on peut décrire notre système avec la densité pour seule quantité. Ceci est implicitement vrai pour la fonction d'onde, car elle est construite avec toute l'information disponible sur le système. Mais beaucoup d'informations ont été enlevées pour former la densité, en faisant la moyenne sur toutes les autres coordonnées des autres électrons dans l'équation 1.2. Il n'est alors pas évident que ce soit une quantité suffisante pour les calculs électroniques. L'utilisation de la densité dans la théorie TF se basait sur la supposition fondamentale que la densité est suffisante, ce qui n'était pas clair à l'époque.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est devenu une théorie exacte des systèmes à plusieurs électrons grâce aux travaux de Hohenberg et Kohn (HK).^[9] Nous allons reproduire leur raisonnement, car il constitue le pilier central de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est devenue l'outil théorique le plus utilisée dans le calcul de la structure électronique. Il est alors important de comprendre les implications et les limites des théorèmes de HK car ils correspondent aussi aux limites de la théorie.

Soit un système composé de N électrons interagissant placés dans deux potentiels externes fixes, V_{ex}^1 et V_{ex}^2 , correspondant aux potentiels de deux configurations des noyaux ioniques. En considérant seulement des potentiels fixes, on considère un système dans lequel le mouvement électronique est découplé du mouvement io-

nique. La masse de l'électron étant environ 1800 fois inférieure à celle du noyau, le mouvement des ions est considérablement plus lent. Ainsi, les électrons demeurent dans un état d'équilibre à chaque point du mouvement des ions. Ceci correspond à l'approximation de Born-Oppenheimer.

Supposons aussi que la différence entre les deux potentiels n'est pas simplement l'addition d'un terme constant. En effet, un tel changement est trivial et ne change pas les propriétés du système, car cela ne revient qu'à une redéfinition de l'origine de l'énergie. Ces deux potentiels mènent donc à deux hamiltoniens, H_1 et H_2 , qui auront comme fonctions d'onde pour leurs états fondamentaux, Ψ_1 et Ψ_2 . Nous supposons aussi que ces deux fonctions d'onde ne sont pas dégénérées. On se limite donc aux systèmes ne possédant pas d'état fondamental dégénéré. Mais, ce n'est pas une limitation réelle du théorème que nous allons dériver, la dégénérescence ne fait que rendre la preuve plus abstraite. Voir l'article de Levy ^[12] ou le livre de Dreizler et Gross ^[2] pour une preuve plus générale.

Il est important de constater que les deux fonctions d'onde sont obligatoirement différentes, car les potentiels diffèrent entre eux. Pour en faire la preuve, supposons que les deux fonctions d'onde sont égales, $\Psi_1 = \Psi_2 = \Psi$. Nous aurons alors :

$$H_1\Psi = E_1\Psi , \quad (1.3)$$

et de même :

$$H_2\Psi = E_2\Psi . \quad (1.4)$$

Or, nous savons que les deux hamiltoniens ne diffèrent que par leur potentiel. Donc, si nous prenons la différence de l'équation 1.3 et 1.4,

$$(H_1 - H_2)\Psi = (V_{ex}^1 - V_{ex}^2)\Psi = (E_1 - E_2)\Psi , \quad (1.5)$$

les deux potentiels ne diffèrent que par une constante additive, si les fonctions d'onde ne s'annulent pas sur un ensemble important. Heureusement, ceci est le cas pour les fonctions d'onde physique, c'est-à-dire pour des potentiels qui ne sont pas infinis. Ce résultat contrevient à notre supposition originale. Donc, les deux fonctions d'onde ne peuvent pas être égales. C'est même plus fort que cela, car l'argument fonctionne toujours si Ψ_2 appartient à l'espace dégénéré de l'hamiltonien

H_1 , ceci est au coeur de la preuve de Levy pour les fonctions dégénérées et forme la première étape du théorème de Hohenberg et Kohn.

De même, supposons maintenant que les deux fonctions d'onde mènent à la même densité électronique fondamentale, ρ_0 . Nous pouvons maintenant écrire, en suivant la notation de Dirac :

$$\langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle > E_1 , \quad (1.6)$$

encore un fois, comme les deux hamiltoniens ne diffèrent que par leur potentiel, nous pouvons écrire :

$$\langle \Psi_2 | H_2 - V_{ex}^2 + V_{ex}^1 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \langle \Psi_2 | V_{ex}^1 - V_{ex}^2 | \Psi_2 \rangle > E_1 . \quad (1.7)$$

Nous pouvons réécrire le dernier terme en fonction de la densité, c'est-à-dire que nous supposons que le potentiel est local,

$$E_2 + \int d^3r (V_{ex}^1 - V_{ex}^2)\rho_0(\vec{r}) > E_1 . \quad (1.8)$$

Nous pouvons également recommencer cette analyse en partant maintenant avec la première fonction d'onde :

$$\langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle > E_2 \quad (1.9)$$

qui nous mènera avec les mêmes astuces à

$$E_1 - \int d^3r (V_{ex}^1 - V_{ex}^2)\rho_0(\vec{r}) > E_2 . \quad (1.10)$$

En additionnant les équations 1.8 et 1.10, nous obtenons

$$E_2 + E_1 > E_2 + E_1 , \quad (1.11)$$

ce qui est clairement une contradiction. Notre supposition était donc fausse, les deux fonctions d'onde ne peuvent pas donner la même densité. Ce résultat est fantastique, car il indique que la densité est complètement déterminée par le potentiel externe. En effet, nous voyons sur la figure 1.1 que la première partie de notre raisonnement permet de définir une transformation qui associe à chaque potentiel une fonction d'onde de l'état fondamental. Dans le cas des fonctions d'onde dégénérées, c'est l'espace des fonctions d'onde dégénérées qui est associé au potentiel. Cette

constatation n'est pas surprenante, car la transformation est simplement donnée par l'équation de Schrödinger. La deuxième partie de notre argument permet d'associer une fonction d'onde à une densité. Il crée donc un lien direct entre le potentiel et la densité, en passant par la fonction d'onde. Encore une fois cela n'est pas surprenant, car cette transformation correspond à la définition de la densité donnée par l'équation 1.2. Il faut noter que dans le cas dégénéré, il peut y avoir plusieurs fonctions d'onde menant à la même densité. Par contre, avec un argument similaire à celui-ci on montre que seulement les fonctions d'onde appartenant au même espace dégénéré, qui est associé à un potentiel, peuvent donner la même densité. Ainsi, une transformation unique permet de passer du potentiel à la densité du fondamental.

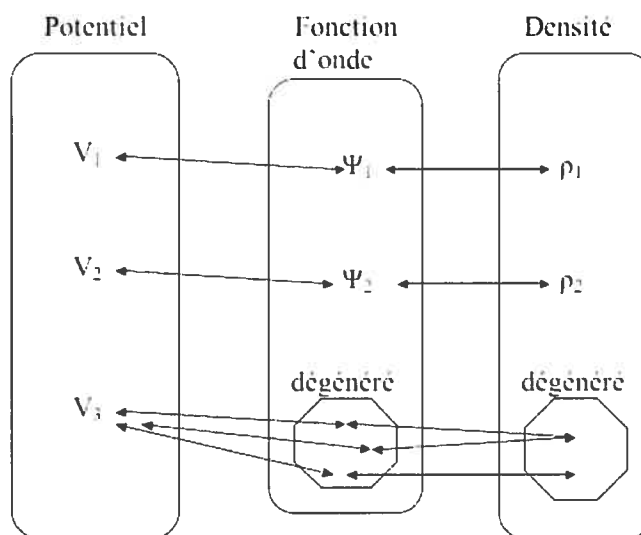


FIG. 1.1 – Représentation de l'homomorphisme existant entre le potentiel et la densité. Cette figure est inspirée du livre Dreizler et Gross ^[2] qui présente en plus de détail la DFT.

Par contre, il ne garantit pas l'existence d'un potentiel pour chaque fonction d'onde possible et donc pour chaque densité. En fait, on peut trouver des densités avec des propriétés acceptables qui ne peuvent pas être associées à un potentiel ^[12]. Ceci constitue une difficulté lorsque l'on voudra utiliser la densité comme variable fondamentale, puisque l'on doit s'assurer que cette densité correspond à un potentiel. Cette propriété se nomme la représentabilité- v . Pour plus de détails sur cet aspect du problème, je conseil au lecteur de lire la section 2.3 du livre de Dreizler

et Gross [2].

Nous pouvons ainsi inverser le problème, c'est maintenant la densité de l'état fondamental qui est la quantité physique qui détermine le potentiel externe et ainsi les fonctions d'onde. Ainsi, l'énergie du fondamental est complètement déterminée par la densité et donc toutes les quantités observables le sont aussi. Cette formulation de la mécanique quantique doit, selon le raisonnement précédent, être l'analogue à la formulation standard basée sur l'équation de Schrödinger. C'est un résultat fondamental qui nous indique que les théories se basant sur la densité sont formellement exactes, si on se limite à des densités correspondant à des états fondamentaux de systèmes avec un potentiel externe. Nous pouvons alors écrire l'énergie sous la forme :

$$E_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | V_{ee} | \Psi[n] \rangle + \int d\vec{r} V_{ex}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{II} . \quad (1.12)$$

Nous voyons alors explicitement que l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron, représentée par le terme V_{ee} , sont des fonctionnelles de la densité, car elles dépendent de la fonction d'onde. Le terme E_{II} représente l'interaction ion-ion qui peut être calculée indépendamment du calcul de la structure électronique. On regroupe les termes de l'énergie cinétique et de l'interaction électron-électron dans une seule fonctionnelle :

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int d\vec{r} V_{ex}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{II} , \quad (1.13)$$

avec

$$F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | V_{ee} | \Psi[n] \rangle . \quad (1.14)$$

L'énergie interne des électrons est une fonctionnelle universelle de la densité, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas du potentiel externe, V_{ex} , et donc de l'arrangement des atomes considérés. Ainsi, en connaissant la fonctionnelle F_{HK} nous pouvons résoudre le niveau fondamental de tous les systèmes en minimisant l'énergie totale en fonction de la densité. Nous nommons la théorie se basant sur ce résultat de Hohenberg et Kohn, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Il reste une difficulté : nous avons démontré qu'il est possible d'exprimer l'énergie

comme une fonctionnelle de la densité, mais nous n'avons pas spécifié cette fonctionnelle. Suivant les arguments donnés dans la discussion de l'énergie d'échange et de corrélation, nous voyons que cette fonctionnelle doit être extrêmement complexe, ce qui explique que sa forme exacte continue d'échapper aux chercheurs. Il est nécessaire de faire plusieurs approximations pour déterminer cette fonctionnelle, ce qui aura des conséquences majeures sur les résultats de la DFT. Il est alors compréhensible que beaucoup d'efforts sont consacrés à améliorer ces approximations.

1.1.2 L'équation de Kohn-Sham

Le théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité est suffisante pour déterminer les propriétés du système, sans jamais spécifier les fonctions d'onde. Ceci diminue grandement la complexité des quantités nécessaires pour le calcul. Par contre, nous devons maintenant exprimer notre hamiltonien en termes d'une fonctionnelle inconnue de la densité. Cette fonctionnelle contient la complexité que nous avons retirée dans les quantités physiques, ce qui signifie que son expression exacte nous échappe. La complexité du problème à plusieurs électrons semble insoluble. Il faut alors abandonner l'espoir de pouvoir tout exprimer seulement en termes de la densité.

Le premier pas vers un formalisme efficace est de s'apercevoir que le théorème HK s'applique pour tous les fermions et pas seulement les électrons. On peut alors imaginer des fermions en tout points semblables aux électrons, sauf qu'ils n'interagissent pas entre eux. L'analogie de l'équation 1.12 pour ces particules est identique, sauf qu'elle ne possède pas le terme d'interaction V_{ee} . La fonctionnelle F_{HK} est beaucoup plus simple et ne correspond qu'à l'énergie cinétique d'un système non interagissant. Cette quantité peut-être calculée grâce aux fonctions d'onde à une particule, ψ_l , selon la définition :

$$T_s[n] = \sum_l \int d^3r \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \psi_l)^2 . \quad (1.15)$$

Dans ce cas, l'utilisation des fonctions d'onde ne pose pas de problème car elles ne dépendent que des coordonnées d'une seule particule. Après avoir calculé l'énergie cinétique totale de notre système, l'énergie totale est calculée en utilisant

son expression en termes de la densité, à partir de l'équation 1.13. Pour cela, il faut calculer la densité du système, ce qui est simplement donnée en terme des fonctions d'onde par :

$$n(r) = \sum_{l=1}^N |\psi_l(r)|^2 . \quad (1.16)$$

On peut alors évaluer la contribution du potentiel externe et la contribution des ions. En utilisant le théorème variationnel, en variant selon les fonctions d'onde à une particule et en incorporant un multiplicateur de Lagrange λ_l pour assurer l'orthogonalité des fonctions d'onde, nous pouvons écrire une équation de type Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_l = \lambda_l \psi_l . \quad (1.17)$$

Ainsi, une solution numérique peut-être trouvée de façon itérative. On initialise une fonction d'onde d'essais et on l'utilise pour calculer la densité et l'hamiltonien, soit l'énergie cinétique et potentielle. Nous solutionnons ensuite l'équation de Schrödinger associée, ce qui permet de trouver de nouvelles fonctions d'onde à une particule. On utilise ces fonctions d'onde pour calculer la nouvelle densité et le nouvel hamiltonien que l'on doit solutionner pour obtenir de nouvelles fonctions d'onde. On continue ce cycle jusqu'à auto-cohérence, c'est-à-dire lorsque les fonctions d'onde cessent de changer. Nous avons alors solutionné notre problème.

Ceci nous montre que le formalisme de HK est soluble dans le contexte de particules non interagissant. Par contre, comment pouvons-nous utiliser ce résultat pour solutionner le système interagissant ? L'astuce consiste alors à remarquer que la densité de l'état fondamental est suffisante pour spécifier toutes les propriétés d'un système à plusieurs électrons interagissant, résolvons ce problème plus compliqué en calculant la densité du système non interagissant en s'assurant que celui-ci correspond exactement à celui de notre système. Toutes les autres quantités physiques pourrons alors être calculées.

Dans leur article, Kohn et Sham ^[10] proposent alors de reformuler le problème de la DFT en l'appliquant sur un système de particules non interagissant qui possède formellement la même densité fondamentale. Pour assurer cela, il faut simplement

incorporer dans l'énergie totale de ce système des termes correctifs qui simuleront l'interaction entre les électrons. Grâce à HK, nous savons que ces corrections seront des fonctionnelles de la densité, ce qui nous donnera des stratégies pour les approximer. Le premier terme à incorporer dans l'énergie totale est l'énergie de Hartree, qui correspond au terme classique du potentiel coulombien :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} . \quad (1.18)$$

Il faut maintenant ajouter l'énergie d'échange, l'énergie de corrélation et la correction sur l'énergie cinétique apportée par les interactions électrons-électrons. Incorporons toutes ces contributions à l'intérieur d'un terme, dont l'expression exacte nous échappe, que nous notons E_{xc} . L'énergie totale prend alors la forme :

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int d\vec{r} V_{ex}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_H + E_{xc}[n] , \quad (1.19)$$

avec

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + E_{ee}[n] - E_H[n] , \quad (1.20)$$

où $T[n]$ est l'énergie cinétique du système interagissant, E_{ee} est l'énergie associée au potentiel électron-électron et E_H est l'énergie de Hartree. Notre énergie totale est maintenant complètement l'équivalente à celle du système interagissant. On dérive une équation de type Schrödinger en utilisant le théorème variationnel et le multiplicateur de Lagrange :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} \right] \psi_l(r) = \lambda_l \psi_l(r) , \quad (1.21)$$

dans lequel nous définissons :

$$V_H(r) = \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|} . \quad (1.22)$$

L'équation 1.21 est formellement exacte pour l'état fondamental et se nomme l'équation de Kohn-Sham. Malheureusement, nous ne connaissons toujours pas la forme de l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} . Il faut alors utiliser une approximation qui nous permettra d'appliquer notre équation à des systèmes réels. C'est à partir d'ici que la DFT commence à devenir approximative. L'approximation la plus

utilisée se nomme l'approximation de la densité locale (LDA) et consiste à utiliser le terme d'échange et de corrélation du gaz homogène d'électrons. Cette contribution est exprimée en termes de la densité et nous utilisons la même stratégie que dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac(TFD). Je crois qu'il est judicieux de faire le parallèle avec cette théorie, car on remplaçait aussi l'énergie cinétique et le terme d'échange par celle du gaz d'électron homogène. La théorie TFD était par contre sévèrement approximative, comme nous l'avons mentionné précédemment. Pourquoi devrions-nous obtenir de meilleurs résultats avec l'équation de Kohn-Sham qui incorpore une approximation locale ?

Dans la théorie TFD, nous remplaçons l'énergie cinétique en tout point par une fonctionnelle de la densité dérivée pour le gaz d'électrons libres. Cette fonctionnelle permet de reproduire dans nos calculs l'augmentation de l'énergie cinétique des électrons lorsque la densité augmente, car la répulsion de Pauli occupe des états de plus en plus énergétiques. Par contre, elle oublie un autre phénomène qui détermine l'énergie cinétique des électrons. Ce phénomène est évident en inspectant l'équation de Schrödinger : l'énergie cinétique des électrons augmente avec le gradient de la fonction d'onde. Ceci n'est pas présent dans le formalisme TFD. Par contre, en utilisant les fonctions d'onde à un électron, l'équation de Kohn-Sham permet d'incorporer ce phénomène dans nos calculs, ce qui accroît son exactitude. Nous pouvons ainsi voir cette équation comme une version corrigée de la théorie TFD et qui repose sur une justification théorique plus profonde.

Enfin, il faut mentionner que plusieurs fonctionnelles ont été élaborées pour améliorer l'approximation faite sur l'énergie d'échange et corrélation. Une des améliorations fut d'incorporer des corrections reliées au gradient de la densité et à ses ordres supérieurs désignée l'approximation du gradient généralisé(GGA). Parmi celles-ci, nous pouvons noter la plus populaire, qui se nomme PBE en référence à ceux qui l'on proposée : J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof.

1.2 Problématique reliée à la résolution numérique de l'équation de Kohn-Sham

La stratégie habituelle utilisée pour résoudre numériquement l'équation de Kohn-Sham, est de la réécrire sous forme matricielle en exprimant les fonctions d'onde à un électron comme une combinaison linéaire de fonctions de base.

$$\psi_l(r) = \sum_n b_{nl} \phi_n(r) \quad (1.23)$$

Les fonctions de bases ϕ_n peuvent être choisies arbitrairement, le seul critère étant que la base soit complète, c'est-à-dire que la base nous permet de générer tout l'espace des fonctions d'onde. Ainsi, pour l'instant nous ne supposons rien d'autre sur ces fonctions de base. Réécrivons l'équation de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} \right] \sum_n b_{nl} \phi_n(r) = \lambda_l \sum_n b_{nl} \phi_n(r) . \quad (1.24)$$

Il reste à multiplier par $\phi_m^*(r)$ et d'intégrer sur tout l'espace :

$$\sum_n \int dr \phi_m^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} \right] b_{nl} \phi_n(r) = \lambda_l \sum_n \int dr \phi_m^*(r) b_{nl} \phi_n(r) . \quad (1.25)$$

Ce que nous pouvons écrire sous forme matricielle,

$$H_{mn} b_{nl} = \lambda_l S_{mn} b_{nl} , \quad (1.26)$$

en définissant les éléments de matrices de l'hamiltonien et les éléments de matrices de chevauchement des fonctions de base :

$$H_{mn} = \int dr \phi_m^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} \right] \phi_n(r) \quad (1.27)$$

$$S_{mn} = \int dr \phi_m^*(r) \phi_n(r) . \quad (1.28)$$

Nous avons ainsi exprimé notre équation en terme des coefficients b_{nl} qui spécifient nos fonctions d'onde. Cette équation peut maintenant être résolue avec les algorithmes implémentés pour la résolution de systèmes linéaires. Il est important de remarquer que ce qui contrôle la taille de nos matrices, et ainsi le nombre d'in-

tégrales que nous devons effectuer pour calculer leurs éléments, est la quantité de fonctions de base nécessaire pour générer l'espace des fonctions d'onde. Il est alors important de trouver des bases qui permettent de représenter nos fonctions d'onde avec un nombre limité de fonctions.

1.2.1 Discussion de l'approche basée sur une base d'ondes planes

Nous allons maintenant nous attarder sur le choix des fonctions de base $\phi_n(r)$. Plusieurs fonctions de base différentes sont utilisées par les différents codes *ab initio*, mais les plus populaires sont les ondes planes et les fonctions gaussiennes. Nous allons surtout nous intéresser dans ce mémoire aux ondes planes, car le code le plus utilisé durant ma recherche fut *Abinit*² et il est basé sur cette approche. Nous pouvons ainsi réécrire la fonction d'onde de l'état l ,

$$\psi_l(r) = \sum_G b_l(G) e^{iG \cdot r} . \quad (1.29)$$

Une base d'onde plane possède plusieurs avantages qui sont immédiatement évidents. Dans l'équation 1.26, la matrice de chevauchement se réduit simplement à un delta de Kronecker, $S_{mn} = \delta_{mn}$, car les ondes planes sont orthonormales. Cela diminue le nombre d'intégrales à évaluer et simplifie le système d'équation linéaire qui se réduit à évaluer les valeurs propres et les vecteurs propres de notre matrice hamiltonienne. Il faut par contre remarquer, que selon le théorème de Fourier, nous pouvons représenter exactement toute fonction d'onde avec une somme infinie d'ondes planes. Il faut donc évaluer une infinité d'éléments de matrice H_{mn} .

Les ondes planes permettent une solution élégante de ce problème. En considérant la série infinie d'onde plane, le théorème variationnel utilisé dans l'équation de Kohn-Sham garantit alors que l'énergie totale correspondant à cette fonction d'onde, E_0 , est minimale. Ainsi, tout autre fonction sera associée à une énergie supérieure. Lorsque nous limiterons notre série à un certain G_{max} ,

$$\tilde{\psi}_l(r) = \sum_G^{G_{max}} b_l(G) e^{iG \cdot r} , \quad (1.30)$$

²Pour plus d'informations sur la distribution Abinit, voir leur site web à : www.abinit.org. La discussion de l'annexe II est basée sur l'algorithme implémenté dans cette distribution.

la nouvelle fonction d'onde $\tilde{\psi}_l(r)$ aura une énergie supérieure à l'énergie véritable de notre système. Ceci induira alors une erreur que nous pouvons calculer à partir de l'expression pour l'énergie totale d'un système d'électrons non interagissant, en utilisant la notation de Dirac :

$$E_s = \sum_l \langle \psi_l | H[\rho] | \psi_l \rangle , \quad (1.31)$$

où l'on suppose que l'on connaît l'hamiltonien exacte H de notre système, donc, en remplaçant les fonctions d'onde par leurs expressions en termes d'ondes planes, la différence d'énergie totale entre les deux fonctions d'onde est :

$$\delta E = E_{G_{max}} - E_0 = - \sum_l \sum_{G > G_{max}} \sum_{G' > G_{max}} b_l(G) b_l(G') \langle e^{iG \cdot r} | H | e^{iG' \cdot r} \rangle > 0 . \quad (1.32)$$

Cette équation démontre bien le compromis à faire entre la précision, représentée par le besoin d'avoir un grand nombre de fonctions de base, et la faisabilité du calcul qui doit limiter le nombre de fonctions de base pour satisfaire les contraintes de mémoire et de temps. Elle indique aussi la stratégie à suivre pour régler le problème. Lorsque nous augmentons notre base, la fonction d'onde est mieux représentée et l'énergie tend vers l'énergie fondamentale. Ainsi, le principe variationnel garantit que l'énergie doit décroître de façon monotonique vers l'énergie véritable de notre système. Nous pouvons ajuster la base utilisée pour un problème spécifique en vérifiant la convergence de l'énergie totale (ou des autres quantités variationnelles considérées) en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} ³.

Il faut noter que l'on ne connaît pas l'hamiltonien véritable de notre système. Il est construit à partir de la densité calculée à partir de notre fonction d'onde. Lorsque l'on limite notre base, on change la fonction d'onde et donc on change aussi l'hamiltonien. Ainsi, l'erreur véritable dans notre calcul sera supérieure à celle présentée, car elle incorpore un second terme correspondant à la variation de l'hamiltonien. Par contre, cela ne changera pas la solution de notre problème. En augmentant le nombre d'éléments dans notre base, l'hamiltonien convergera vers sa valeur véritable et l'énergie totale convergera vers la valeur véritable. L'énergie

³Pour la définition de l'énergie de coupure d'une base d'onde plane, voir annexe I

totale va décroître de façon monotonique puisque lorsque l'on ajoute des éléments dans notre base, on donne plus de degré de liberté pour la minimiser grâce au formalisme de Kohn-Sham.

Il reste à mentionner que nous devons nous-mêmes choisir notre critère de convergence, qui indiquera alors l'erreur systématique induite par le caractère fini de la base. Mais prenons garde, car la convergence de l'énergie totale n'est pas nécessairement suffisante pour assurer la convergence de certaines propriétés. Par exemple, la pression est définie comme étant la dérivée de l'énergie en fonction du paramètre de maille. Il faut donc prendre la différence entre deux valeurs de l'énergie pour des paramètres de maille différents. Or, l'erreur peut devenir très importante lorsque nous prenons la différence de deux quantités possédant du bruit. Il est donc important de faire les tests de convergence pour les quantités qui vont être étudiées. Dans le cas spécifique des forces et des constantes élastiques, le principe variationnel garantit toujours une convergence monotone.

Un autre avantage direct des ondes planes : ce sont des fonctions délocalisées, c'est-à-dire qui remplissent tout l'espace. Ainsi, lorsque nous voulons comparer plusieurs calculs entre eux, il n'est pas nécessaire de considérer des variations possibles de l'énergie selon l'emplacement et la complétude de nos fonctions de base. Par exemple, si nous utilisons une base gaussienne pour calculer l'énergie de cohésion d'un système, qui correspond à la différence d'énergie totale du système et de ses constituants, nous changeons le nombre de fonctions de base accessible à certains atomes car nous enlevons des fonctions dans leur entourage. Ceci vient modifier l'énergie totale des systèmes et peut mener à des erreurs dans les énergies de cohésion. Il est donc important dans ces méthodes d'incorporer parfois des atomes "fantômes" pour que le nombre de fonctions de base dans l'entourage de notre molécule ne change pas. Or, la délocalisation intrinsèque des ondes planes permet de ne pas rencontrer ce problème et simplifie grandement l'utilisation des bases finies.

1.2.2 Les problèmes reliés à l'utilisation des ondes planes

La délocalisation intrinsèque des ondes planes possède aussi un désavantage. Nous pouvons voir dans l'équation I.7 que la nécessité de rendre les ondes planes commensurables avec les dimensions de la cellule primitive signifie que le nombre de fonctions dans notre base est proportionnel au volume de notre système. Cela constitue une contrainte sur l'applicabilité de ce formalisme, car on ne pourra pas s'intéresser à des systèmes dont la taille est trop élevée. Ceci est évident dans le cas des agrégats de plusieurs atomes, car pour traiter ces matériaux amorphes il faut les définir dans des boîtes assez grandes pour empêcher le chevauchement des fonctions d'onde et les interactions à courte portée. Le nombre d'ondes planes nécessaires pour traiter ces systèmes est alors gigantesque pour une énergie de coupure raisonnable. Ceci signifie que la taille des matrices KS est aussi très grande et que nous avons besoin de grandes ressources numériques⁴.

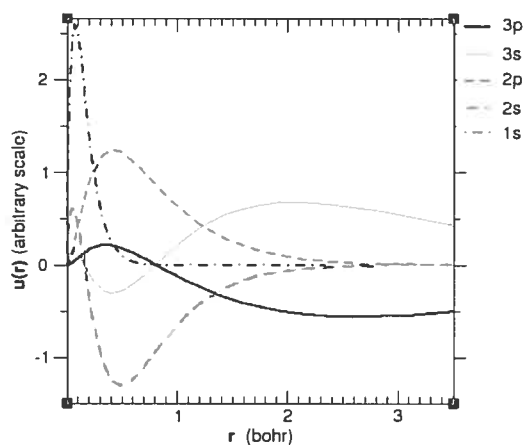


FIG. 1.2 – Composante radiale des fonctions d'ondes de l'aluminium. Généré avec la distribution fhi98pp.

En se souvenant que la représentation en termes d'ondes planes revient à faire le spectre de Fourier de notre fonction d'onde, nous comprenons que plus la fonction d'onde est localisée dans l'espace, plus nous devons incorporer d'ondes planes pour la représenter. Les électrons les plus liés au noyau des atomes sont localisés à l'intérieur d'une distance assez faible, environ 1 à 2 bohrs. On nomme ces électrons

Un autre désavantage des ondes planes est directement relié à la nature des fonctions d'onde que nous essayons de représenter. Les fonctions d'ondes atomiques possèdent tous une symétrie sphérique qui nous permet de les séparer en une partie radiale et une partie angulaire. La partie déterminante pour les ondes planes est la partie radiale, car c'est elle qui va déterminer les oscillations rapides de la fonction d'onde qui vont, à leur tour, déterminer le vecteur d'onde maximal de la base.

⁴Pour une analyse plus détaillée de la méthode et des coûts numériques associés, voir l'annexe II

fortement liés, les électrons de coeurs, et les autres électrons qui sont plus libres de participer aux réactions chimiques, les électrons de valence. Utilisons l'atome d'aluminium comme exemple pour visualiser la situation. Sur la figure 1.2, les électrons de coeur de l'aluminium correspondent aux électrons 1s, 2s et 2p. On voit qu'ils sont tous localisés à l'intérieur d'une sphère de rayon ~ 1.5 bohr. Ceci implique donc que nous devons utiliser des ondes planes possédant une grande énergie cinétique pour espérer bien représenter ces électrons.

Par exemple, nous avons besoin d'une onde plane possédant une longueur d'onde de quelques fractions de bohr pour représenter les électrons 1s de l'aluminium. En se souvenant de la définition de l'énergie d'un électron dans l'orbitale de nombre quantique n pour un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z , nous pouvons calculer que le rayon caractéristique a_{1s} de notre fonction d'onde pour un électron 1s est donné par :

$$a_{1s} = \frac{\hbar^2}{Zm_e e^2} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\hbar^2}{m_e e^2} \right) = \frac{a_0}{Z}, \quad (1.33)$$

où a_0 est le rayon de Bohr. On se limite à cette orbitale, car on s'attend à ce que l'approximation de l'atome hydrogénoïde se dégrade rapidement en s'éloignant du noyau. La raison est simple, plus on s'éloigne du noyau plus les autres électrons écrantent la charge du noyau. Ce comportement n'est pas incorporé dans l'équation 1.33 où l'on ne considère qu'un électron. Selon la loi de Gauss, cette approximation doit être très bonne pour la première orbitale. Ainsi, l'aluminium ($Z = 13$) a une longueur typique de 0.08 bohr pour son orbitale 1s, ce qui signifie une énergie d'environ 3380 Ha. En considérant que l'aluminium a une structure FCC avec un paramètre de maille de 4.05 Å, nous calculons grâce à l'équation I.7 que notre base possède alors 1 031 766 fonctions. Ce qui est énorme, ce calcul demandera beaucoup de temps et de ressource, mais il demeure envisageable sur les superordinateurs actuels. Il faut voir que nous avons considéré un cristal d'aluminium, soit un système qui possède un petit volume. Mais si nous voulons considérer un composé de $Al_xGa_{1-x}As$ où x est une petite fraction de l'ordre de 1/64, il faut prendre une super-cellule FCC qui possède un paramètre de maille de 22.6 Å. En supposant que ce soit l'aluminium qui pose la plus grande contrainte sur notre base (ce ne sera pas le cas), soit 3380 Ha dans ce cas, nous allons avoir une base d'ondes planes possédant 179 283 969 fonctions. Ceci représente un calcul extrêmement

lourd, le nombre d'opérations nécessaires sera ce nombre multiplié par le nombre d'électrons au carré à chaque itération et les matrices devant être écrites sur les disques auront ce nombre de dimensions.

Pour pallier ce problème, on peut se convaincre que ce sont uniquement les électrons de valence qui déterminent les propriétés électroniques, optiques et mécaniques. Après tout, les électrons près du niveau de Fermi sont les moins liés et donc les plus libres de se réarranger en fonction de leur environnement. Ce sont leurs réarrangements qui vont dominer toutes les propriétés. Il serait alors avantageux d'élaborer un formalisme permettant de traiter seulement les électrons de valences, car ceci diminuera directement le nombre d'opérations, en réduisant le nombre de bandes, tout en gardant les ingrédients physiques les plus déterminants. Par contre, cela n'influence presque pas la mémoire requise, sauf pour la fonction d'onde qui diminuera légèrement, car le nombre d'ondes planes nécessaires pour traiter le système ne change pas. Bien que les électrons de valence sont moins localisés autour des noyaux, l'orthogonalité des fonctions d'onde assure qu'ils possèdent des oscillations rapides pour annuler leur recouvrement avec les électrons de cœur. En inspectant la figure 1.2 de notre exemple précédent, on voit que les électrons $3s$ possèdent des oscillations rapides qui ont des longueurs d'onde d'environ 0.08 bohr, comme la longueur caractéristique des $1s$. Il faut donc incorporer ces ondes planes énergétiques pour représenter les électrons de valences.

Pour rendre les calculs plus accessibles, il faudra utiliser une approximation physiquement valable qui permettra de négliger premièrement les électrons que nous jugerons comme trop fortement liés et deuxièmement les oscillations rapides des fonctions d'onde des électrons de valence. Cette approximation consistera à remplacer le rôle des électrons de cœur par un potentiel effectif qui sera additionné au potentiel coulombien du noyau, ceci définira les pseudopotentiels.

1.3 Pseudopotentiel

"Do you want to calculate it, or do you want to be accurate?"

J.C. Slater

1.3.1 La méthode des ondes planes orthogonalisées(OPW) de Herring et la formulation des pseudopotentiels de Phillips et Kleinman

En 1940, les problèmes discutés dans la section précédente menaient à la conclusion que la représentation des fonctions d'onde à partir d'ondes planes était un formalisme insoluble pour le calcul précis des propriétés électroniques. Le très grand nombre de fonctions nécessaires pour représenter les électrons était un défi encore plus important à cette époque où les super-ordinateurs n'existaient pas et les calculs étaient réalisés à la main. Pour réduire le nombre de fonctions dans la base, Herring^[13] propose alors de ne pas représenter les fonctions d'onde des électrons de valence avec des ondes planes, mais plutôt avec des ondes planes déjà orthogonalisées aux fonctions de coeur, ce qui donna le nom d'ondes planes orthogonalisées (OPW) à cette méthode. Nous pouvons écrire ces fonctions de base sous la forme :

$$\phi_G(r) = e^{iG \cdot r} - \sum_j \langle u_j(r) | G \rangle u_j(r), \quad (1.34)$$

avec

$$\langle u_j(r) | G \rangle = \int d^3r u_j(r) e^{iG \cdot r}. \quad (1.35)$$

Dans son sens le plus général, les $u_j(r)$ sont des fonctions localisées autour des noyaux atomiques qui permettent de représenter les oscillations rapides des fonctions d'onde dans cette région et qui obéissent à l'équation de Schrödinger atomique :

$$[\nabla^2 + (E_j - V_j)]u_j = 0, \quad (1.36)$$

où les distances sont en Bohr et les énergies en rydbergs. Les quantités E_j et V_j sont choisies pour assurer que les fonctions u_j générées convergent correctement l'énergie vers celle de l'électron de valence. Il y a donc une grande flexibilité dans leur

définition, bien que ceci montre que si l'on remplace le potentiel V_j par le potentiel véritable près du noyau atomique, elles correspondent aux états de coeur. Ce choix s'avère très utile, car on s'attend à ce que ces états ne soient pas (ou peu) modifiés par l'entourage moléculaire ou cristallin. Ainsi, les fonctions de bases ϕ_G demeure bien définies dans plusieurs environnements. Comme nous le verrons un peu plus tard, ceci est une propriété importante pour les calculs car elle permet un plus grand champ d'application de la méthode.

On peut alors écrire notre fonction d'onde en terme des fonctions de base orthogonalisées :

$$\Psi_{lm}^v(r) = \sum_G c_G \phi_G(r) . \quad (1.37)$$

Le nombre de termes à incorporer dans cette sommation est inférieur au nombre de termes qu'il faudrait incorporer si l'on n'utilisait que les ondes planes. Les coefficients c_G sont donc très différents de ceux présentés dans l'équation 1.30. En insérant les équations 1.34 et 1.35 dans l'équation 1.37, nous pouvons voir que nous avons divisé nos fonctions d'onde atomique en une partie lisse $\tilde{\Psi}_{lm}^v(r) = \sum_G c_G e^{iG \cdot r}$ et une partie localisée :

$$\Psi_{lm}^v(r) = \tilde{\Psi}_{lm}^v(r) - \sum_j \langle u_{lmj}(r) | \tilde{\Psi}_{lm}^v(r) \rangle u_{lmj}(r) , \quad (1.38)$$

correspondant respectivement à la combinaison linéaire des ondes planes et à celle des états localisés. Ainsi, le nombre de fonctions nécessaires dans notre base est diminué grandement, rendant les dimensions de l'hamiltonien plus petites, car nous utilisons directement des composantes locales pour représenter les oscillations rapides de la fonction d'onde dans le coeur. Il faut maintenant simplement converger le nombre d'ondes planes pour représenter la partie lisse de la fonction d'onde. Le formalisme est alors beaucoup plus praticable que celui basé simplement sur les ondes planes, bien que les fonctions de base ne sont plus orthonormales ce qui signifie que nous devons utiliser une équation à valeur propre avec matrice de chevauchement S comme dans l'équation 1.26. Ceci est le plus grand inconvénient de la méthode OPW et il provient de l'orthogonalisation de chaque onde plane aux fonctions de coeur. Cette procédure détruit la symétrie sphérique de notre système, ce qui signifie que les termes d'orthogonalisation sont difficiles et qu'ils ne portent

pas d'interprétation physique simple. Les calculs demeurent ainsi lourds, nécessitant souvent l'utilisation de la théorie des groupes à des points de hautes symétries dans la zone de Brillouin pour simplifier l'équation à valeur propre.

Pour retirer ce problème du formalisme OPW, Phillips et Kleinman^[14] le reformule de façon plus générale, en utilisant comme élément de base une somme d'ondes planes de même vecteur d'onde et se transformant selon une représentation irréductible α du groupe de symétrie sphérique. Nous notons ces nouvelles fonctions de base, $|\kappa_n\rangle_\alpha$, ce qui permet d'écrire notre composante lisse selon cette base.

$$\tilde{\Psi}_\alpha^v(r) = \sum_n b_\alpha^n |\kappa_n\rangle_\alpha. \quad (1.39)$$

En construisant directement leurs fonctions de base en considérant des représentations de la symétrie sphérique, ils contournent le besoin de termes d'orthogonalisation. Le formalisme est alors beaucoup plus simple à utiliser que la formulation initiale du formalisme OPW, tout en gardant la convergence rapide assurée par la composante lisse de la fonction d'onde.

L'étape ingénieuse provient ensuite à insérer l'expression de notre fonction d'onde, de l'équation 1.38 dans laquelle on remplace les fonctions localisées u_j par les fonctions de coeur appartenant à la représentation α et le coefficient B_{lmj} par son expression formelle, dans l'équation de Schrödinger.

$$H\Psi_\alpha^v = E\Psi_\alpha^v, \quad (1.40)$$

$$H\tilde{\Psi}_\alpha^v - \sum_j \langle \Psi_{\alpha,j}^c | \tilde{\Psi}_\alpha^v \rangle H\Psi_\alpha^c = E \left[\tilde{\Psi}_\alpha^v - \sum_j \langle \Psi_{\alpha,j}^c | \tilde{\Psi}_\alpha^v \rangle \Psi_{\alpha,j}^c \right]. \quad (1.41)$$

Or, grâce à la définition des états de coeur, nous pouvons réécrire cette équation en regroupant les termes de coeur :

$$H\tilde{\Psi}_\alpha^v + \sum_j \langle \Psi_{\alpha,j}^c | \tilde{\Psi}_\alpha^v \rangle (E - E_{\alpha,j}^c) \Psi_{\alpha,j}^c = E\tilde{\Psi}_\alpha^v. \quad (1.42)$$

On peut alors voir que la composante lisse de la fonction d'onde, que nous nommerons maintenant pseudo-fonction d'onde, obéit à l'équation de Schrödinger

$$[H + V_\alpha^R] \tilde{\Psi}_\alpha^v = E\tilde{\Psi}_\alpha^v, \quad (1.43)$$

incorporant un nouveau potentiel défini par l'équation suivante.

$$V_{\alpha}^R \tilde{\Psi}_{\alpha}^v = \sum_j \langle \Psi_{\alpha,j}^c | \tilde{\Psi}_{\alpha}^v \rangle (E - E_{\alpha,j}^c) \Psi_{\alpha,j}^c . \quad (1.44)$$

L'équation 1.43 est fondamentale, car elle montre que les véritables énergies orbitales des électrons de valence peuvent être calculées simplement avec leur pseudo-fonction d'onde. Ceci est intéressant pour les calculs avec l'équation de Khon-Sham, car elle permet de représenter les électrons de valence avec des fonctions lisses qui nécessitent moins d'ondes planes. Pour cela, on doit incorporer dans notre équation un terme ressemblant à un potentiel et qui provient des termes d'orthogonalisation avec les états de coeur. Ce potentiel est répulsif, car la différence d'énergie $E - E_{\alpha}$ apparaissant dans sa définition est toujours positive et il viendra annuler une partie du potentiel situé dans la région du coeur. Le potentiel effectif est alors beaucoup plus faible ce qui viendra simplifier le calcul et valider les modèles d'électrons quasi-libres qui se prêtent bien aux ondes planes.

Par contre, ce résultat est apparu en choisissant comme fonctions de base des ondes planes orthogonalisées aux états de coeur. On peut se questionner sur la validité de son application dans un formalisme utilisant seulement des ondes planes. Or, la stratégie dans ce cas sera de choisir les fonctions d'onde des électrons de valence le plus lisse possible. Les oscillations rapides de ces fonctions d'onde, que nous avons enlevées des fonctions d'onde, sont incorporées dans notre calcul à travers le potentiel effectif beaucoup plus faible. Ainsi, on n'est pas obligé de choisir des fonctions de base compliquées, les ondes planes convergent déjà rapidement. En y réfléchissant bien, on se rend compte que nous avons remplacé notre question par la suivante : "Est-ce que l'annulation du potentiel est un résultat général qui peut être utilisé pour tous les éléments ?" Cette question sera explorée dans la prochaine section et permettra de saisir l'étendue des implications de l'annulation.

À partir de l'équation 1.44 on voit que le potentiel répulsif prend une forme beaucoup plus compliquée. Il dépend explicitement de la représentation irréductible à laquelle appartient la fonction d'onde, ce qui signifie que le potentiel total est non-local dans les coordonnées angulaires. On dira alors que le pseudopotentiel correspondant à la somme des deux potentiels est "semilocal". Ceci apporte des

complications dans notre calcul, on doit calculer l'énergie potentielle de chaque représentation séparément, ce qui augmente considérablement le nombre d'intégrales que nous devons évaluer. Ce sera un facteur limitant les calculs et il faudra résoudre ce problème dans les prochaines sections.

De même, les pseudo-fonctions d'onde de la technique OPW ne sont pas orthonormales. En effet, en inspectant l'équation 1.38, on voit qu'il manque les termes d'orthogonalisation avec les états de coeur pour former les véritables fonctions d'onde qui elles sont orthonormales.

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{lm}^v(r) | \Psi_{lm}^v(r) \rangle = 1 &= \langle \tilde{\Psi}_{lm}^v(r) | \tilde{\Psi}_{lm}^v(r) \rangle - \sum_j \left| \langle \Psi_{lm,j}^c(r) | \tilde{\Psi}_{lm}^v(r) \rangle \right|^2 \\ \langle \tilde{\Psi}_{lm}^v(r) | \tilde{\Psi}_{lm}^v(r) \rangle &= 1 + \sum_j \left| \langle \Psi_{lm,j}^c(r) | \tilde{\Psi}_{lm}^v(r) \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (1.45)$$

On doit donc toujours solutionner une équation aux valeurs propres généralisées, c'est-à-dire avec une matrice de chevauchement. Ceci est une petite complication qui ne nuit pas beaucoup aux calculs, plusieurs codes solutionnent des équations de ce type, mais qui peut être éliminée en redéfinissant notre critère pour former les pseudo-fonctions d'onde pour que leur norme soit conservée.

Enfin, la plus grande difficulté inhérente au formalisme de Phillips et Kleinman est l'utilisation d'états localisés dans la définition du potentiel répulsif. Cette composante du potentiel est inévitablement à son tour localisée près des noyaux. Si on veut décrire notre système avec des ondes planes ordinaires, on doit avoir une très grande base pour construire ce potentiel. Le problème n'a pas été retiré du calcul, on l'a simplement déplacé des fonctions d'onde vers le potentiel. Pour éliminer définitivement le problème des états localisés, on devra utiliser conjointement l'annulation du potentiel avec une autre propriété des potentiels : les propriétés de diffusion d'un potentiel ne dépendent que sur un déphasage de la fonction d'onde résultante. Mais on anticipe un peu, on va maintenant s'attarder sur l'étendue de l'annulation aperçue dans le formalisme de Phillips et Kleinman.

1.3.2 Le Théorème d'annulation de Cohen et Heine

On peut interpréter le potentiel répulsif comme étant une conséquence de l'énergie cinétique des électrons dans les environs du coeur. Il faut se souvenir que les oscillations de la fonction d'onde sont associées à l'énergie cinétique contenue dans celle-ci. Ainsi, le terme que l'on doit ajouter dans notre équation pour les fonctions lisses est simplement l'énergie cinétique que l'on a retirée. Cette énergie cinétique vient annuler en grande partie le potentiel ressenti par notre électron. On peut imaginer ceci grâce à l'exemple du puits de potentiel fini en une dimension. Plus la particule à une grande énergie cinétique, moins le potentiel a de conséquences sur sa fonction d'onde. Dans leur article, Cohen et Heine^[15] ont généralisé l'annulation du potentiel décrit précédemment en un théorème rigoureux qui démontre quantitativement l'étendue de cette annulation.

Le premier pas de leur discussion est de remarquer que la pseudo-fonction d'onde n'est pas unique. On peut lui ajoute un terme de la forme :

$$\delta\psi = \sum_t \alpha_t \Psi_t^c, \quad (1.46)$$

sans que l'énergie ou la fonction d'onde totale ne change. On peut démontrer ceci en remplaçant $\tilde{\Psi}^v$ par $\tilde{\Psi}^v + \delta\psi$ dans l'équation 1.38, où on laisse tomber les indices :

$$\begin{aligned} \Psi^v &= \tilde{\Psi}^v + \delta\psi - \sum_j \langle \Psi_j^c | \tilde{\Psi}_{lm}^v + \delta\psi \rangle \Psi_j^c \\ \Psi^v &= \tilde{\Psi}^v + \sum_t \alpha_t \Psi_t^c - \sum_j \langle \Psi_j^c | \tilde{\Psi}^v + \sum_t \alpha_t \Psi_t^c \rangle \Psi_j^c \\ \Psi^v &= \tilde{\Psi}^v + \sum_t \alpha_t \Psi_t^c - \sum_j \langle \Psi_j^c | \tilde{\Psi}^v \rangle \Psi_j^c - \sum_j \underbrace{\langle \Psi_j^c | \sum_t \alpha_t \Psi_t^c \rangle}_{\alpha_t \delta_{jt}} \Psi_j^c \\ \Psi^v &= \tilde{\Psi}^v + \sum_t \alpha_t \Psi_t^c - \sum_j \langle \Psi_j^c | \tilde{\Psi}^v \rangle \Psi_j^c - \sum_t \alpha_t \Psi_t^c \\ \Psi^v &= \tilde{\Psi}^v - \sum_j \langle \Psi_j^c | \tilde{\Psi}^v \rangle \Psi_j^c. \end{aligned}$$

Ce résultat n'est pas surprenant, il nous indique seulement que l'on possède beaucoup de liberté dans la définition des pseudo-fonctions d'onde. Après tout, à

l'intérieur du coeur, on peut choisir la forme qui nous convient. Cette liberté sera utile plus tard lorsqu'on voudra rendre nos fonctions lisses orthonormales. Pour l'instant, on l'utilise pour justifier que l'on peut ajouter une contrainte supplémentaire sur nos pseudo-fonctions. On choisit cette contrainte sous la forme d'un principe variationnel qui assure l'annulation maximale entre les deux potentiels. Il faut alors minimiser la quantité $\frac{|\langle \tilde{\Psi}^v | V + V_R | \tilde{\Psi}^v \rangle|}{\langle \tilde{\Psi}^v | \tilde{\Psi}^v \rangle}$, ce qui mène à l'équation variationnelle, en utilisant la variation donnée par l'équation 1.46 :

$$\langle \Psi^c | V + V_R | \tilde{\Psi}^v \rangle - \frac{|\langle \tilde{\Psi}^v | V + V_R | \tilde{\Psi}^v \rangle|}{\langle \tilde{\Psi}^v | \tilde{\Psi}^v \rangle} \langle \Psi^c | \tilde{\Psi}^v \rangle = 0 . \quad (1.47)$$

À partir de la définition pour le potentiel répulsif, donnée par l'équation 1.44, l'on a que :

$$\langle \Psi^c | V_R | \tilde{\Psi}^v \rangle = (E - E_j^c) \langle \tilde{\Psi}_j^c | \Psi^v \rangle , \quad (1.48)$$

ce que nous pouvons soustraire de notre équation variationnelle et remplacer le résultat dans l'équation 1.44 pour trouver une expression pour le potentiel effectif :

$$(V + V_R) \tilde{\Psi}^v = V \tilde{\Psi}^v - \sum_j \langle \Psi_j^c | V | \tilde{\Psi}^v \rangle \Psi_j^c + \frac{|\langle \tilde{\Psi}^v | V + V_R | \tilde{\Psi}^v \rangle|}{\langle \tilde{\Psi}^v | \tilde{\Psi}^v \rangle} \sum_j \langle \Psi_j^c | \tilde{\Psi}^v \rangle \Psi_j^c . \quad (1.49)$$

Dans cette équation, l'on voit clairement l'effet de notre pseudopotentiel $V + V_R$ sur notre fonction lisse. Les deux premiers termes représentent l'action d'un potentiel non-local agissant sur notre fonction. Le dernier terme, quant à lui, est plus difficile car il nécessite la connaissance des fonctions lisses pour le construire. Ainsi, ce terme est difficile à traiter analytiquement, mais pas numériquement où l'on peut utiliser la stratégie des cycles d'auto-cohérence. Par contre, il est apparent que la contribution de ce dernier terme à l'énergie est proportionnelle à $\sum_j |\langle \Psi_j^c | \tilde{\Psi}^v \rangle|^2$ ce qui est petit par rapport à la contribution des deux premiers termes. On suppose aussi que nous pouvons retirer les pseudo-fonctions de l'intégrale, car si le potentiel est presque nul, ces fonctions ne varient presque pas dans la région du coeur. On peut donc négliger la partie radiale de ces fonctions d'onde et l'écrire simplement sous la forme $Ar^l Y_{lm}$. Ceci nous mène alors pour le potentiel non-local total :

$$(V + V_R) \tilde{\Psi}^v \approx \left[V - \sum_j \langle \Psi_j^c r^l Y_{lm} | V \rangle \frac{\Psi_j^c}{r^l Y_{lm}} \right] \tilde{\Psi}^v . \quad (1.50)$$

Cette équation montre que l'annulation se produit lorsque le potentiel V peut être écrit comme une combinaison linéaire des fonctions $\Psi_j^c r^l Y_{lm}$. Ceci est presque

le cas à l'intérieur du coeur, ce qui indique que l'annulation sera très bonne dans cette région. Par contre, à l'extérieur du coeur, il n'y aura presque pas d'annulation. Ainsi, cela revient à dire que le potentiel total diffère beaucoup à l'intérieur d'un certain rayon, mais qu'il tend ensuite vers le potentiel coulombien. Ceci aura des conséquences majeures dans la prochaine section et dans l'annexe IV. Ce résultat n'est pas surprenant, car on se souvient que le potentiel répulsif était formé d'états localisés dans le coeur et qu'il correspond à l'énergie cinétique des électrons de valence dans cette région.

Le potentiel total prend effectivement la forme d'un potentiel semilocal et que l'annulation d'une composante du potentiel ne dépend que des fonctions de coeur possédant la même symétrie. Ceci mène à un formalisme pouvant comparer des systèmes possédant des nombres différents d'électrons. On peut donc comprendre la variation des propriétés électroniques des éléments à l'intérieur du tableau périodique. C'est là l'utilité première du théorème d'annulation de Cohen et Heine.

1.3.3 La limite asymptotique des propriétés de diffusion électroniques par un potentiel sphérique

On va maintenant s'attaquer au problème majeur du formalisme de Phillips et Kleinman, l'utilisation des états de coeur dans la définition du potentiel répulsif. Pour cela, il faut revenir au niveau le plus fondamental de la mécanique quantique : l'étude des propriétés de diffusion des électrons par un potentiel central, comme le potentiel coulombien du noyau atomique. Dans notre cas, étudier les propriétés de diffusion est pertinent car le théorème d'annulation nous permet de considérer les électrons de valence dans l'approximation quasi-libre. Cette approximation considère les électrons de valence comme des particules libres dont la fonction d'onde est perturbée par le potentiel ionique environnant. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux correspond ainsi à un processus de diffusion par le potentiel de ces derniers, ce qui démontre bien la nécessité de comprendre comment le potentiel influence la diffusion.

Considérons un électron de charge $-e$ et de masse m_e qui entre en collision avec un ion de charge Ze et de masse M_i . Dans le cas le plus général, nous pouvons

écrire l'équation de Schrödinger de ce système sous la forme :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + V \right] \Psi, \quad (1.51)$$

où la fonction d'onde et le potentiel peuvent dépendre des six coordonnées associées à nos particules et du temps. Si le potentiel est conservatif et qu'il ne dépend que de la distance entre les deux particules, nous pouvons simplifier notre équation en définissant les coordonnées relatives et les coordonnées du centre de masse :

$$x = x_1 - x_2, \quad y = y_1 - y_2, \quad z = z_1 - z_2 \quad (1.52)$$

$$X_m = \frac{m_e x_1 + M_i x_2}{m_e + M_i}, \quad Y_m = \frac{m_e y_1 + M_i y_2}{m_e + M_i}, \quad Z_m = \frac{m_e z_1 + M_i z_2}{m_e + M_i}. \quad (1.53)$$

Avec ces coordonnées, on réécrit l'équation de Schrödinger en réarrangeant les termes pour mettre l'emphase sur les deux contributions en notant la masse réduite, $\mu = \frac{m_e M_i}{m_e + M_i}$, et la masse totale M :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_m^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_m^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_m^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \Psi. \quad (1.54)$$

La fonction d'onde est alors supposée séparable selon les deux différents types de coordonnées et du temps, il faut noter que nous pouvons écrire la dépendance temporelle comme une exponentielle de l'énergie car l'hamiltonien est supposé conservatif.

$$\Psi = u(x, y, z) U(X_m, Y_m, Z_m) e^{-i \frac{(E+E')t}{\hbar}}. \quad (1.55)$$

On peut alors séparer l'équation 1.54 en deux équations découplées en y insérant la forme précédente de la fonction d'onde :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 u + Vu = Eu \quad (1.56)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_m^2 U = E'U. \quad (1.57)$$

Les propriétés de diffusion, c'est-à-dire la section efficace différentielle, du potentiel sont déterminées complètement par la limite asymptotique de la fonction d'onde u donnée par l'équation 1.56, du mouvement relatif. Or, comme nous considérons un processus de collision, on requiert, lorsque l'électron est loin du centre

de diffusion ionique, que sa fonction d'onde s'écrit comme une onde plane représentant une particule libre incidente additionnée d'une fonction radiale s'éloignant du centre représentant l'électron diffusé.

$$u(r, \theta, \phi) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left[e^{ikz} + r^{-1} f(\theta, \phi) e^{ikr} \right]. \quad (1.58)$$

La constante A est seulement introduite pour normaliser notre fonction d'onde et n'a pas beaucoup d'importance dans la discussion qui va suivre. De son côté, nous avons introduit dans le second terme une fonction angulaire représentant des dépendances éventuelles de la direction et nous l'avons construit inversement proportionnel à la distance r pour satisfaire à la condition de continuité. On vérifie facilement que cette fonction d'onde est une solution asymptotique de l'équation 1.56. On choisit cette forme asymptotique de la fonction d'onde, car elle donne une expression simple pour la section efficace différentielle :

$$\sigma(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2. \quad (1.59)$$

Ainsi, pour calculer la section efficace d'un processus de diffusion par un potentiel sphérique, il faut déterminer la fonction angulaire correspondant à la limite asymptotique de l'équation du mouvement relatif. Pour cela, il faut porter beaucoup plus d'attention à l'équation de Schrödinger 1.54 et à la fonction d'onde relative $u(x, y, z)$. Supposons que la fonction u se sépare encore selon les coordonnées sphériques, comme notre problème possède cette symétrie :

$$u(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi). \quad (1.60)$$

Nous pouvons remplacer cette expression dans l'équation 1.54, écrite en coordonnées sphériques, pour obtenir l'équation pour la partie radiale, avec un peu d'algèbre et la séparation des variables :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (1.61)$$

Dans cette équation, le potentiel détermine le comportement radial de la fonction d'onde. Ainsi, si l'on insère le potentiel de Coulomb entre l'électron et l'ion, on retrouve simplement la solution pour un atome hydrogénoïde. Par contre, nous

n'allons pas remplacer le potentiel de la sorte, car les autres électrons de notre ion peuvent se réorganiser pendant l'interaction, ce qui signifie que le potentiel ressenti par l'électron de valence ne sera pas coulombien. C'est le résultat du théorème d'annulation. Le potentiel total ressenti par les électrons de valences est beaucoup plus faible et beaucoup plus complexe, il dépend du moment angulaire à travers la représentation α des fonctions de base, comme le montre l'équation 1.44. Pour résoudre notre problème, on suppose que le potentiel s'annule plus rapidement que le potentiel coulombien lorsqu'on s'éloigne de l'ion, le cas précis du potentiel de Coulomb est dérivé explicitement dans l'annexe IV. On considère que le potentiel devient négligeable lorsque le rayon dépasse une certaine distance a , qui est assez petit pour que les termes dépendant de l soient toujours importants.

Notre potentiel ressemble maintenant au puits carré en trois dimensions. On peut séparer l'espace en trois domaines distincts. Dans la région $r < a$, le potentiel $V(r)$ est toujours important et détermine la nature de la fonction d'onde. Ne connaissant pas la forme exacte de notre potentiel, on ne va pas solutionner ce domaine. Dans la deuxième région, le potentiel est négligeable et seulement le terme en l contribue à la fonction d'onde. On trouve dans ce cas que l'équation 1.61 se simplifie :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 . \quad (1.62)$$

On définit alors le paramètre $k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$ et l'on fait un changement de variable, $\rho = kr$, permettant de rendre constant le terme dépendant de l'énergie :

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0 . \quad (1.63)$$

Nous retrouvons alors une équation ressemblant fortement à l'équation de Bessel, ce qui indique que la solution est probablement une combinaison linéaire des fonctions de Bessel, $j_l(\rho)$, et de Neumann, $n_l(\rho)$, dont les propriétés et la définition sont données dans l'annexe III. Les fonctions de Neumann divergent au point $r = 0$, mais notre domaine ne comprend pas ce point. Les fonctions de Neumann sont alors une solution acceptable de notre problème dans la région d'intérêt. On

définit les fonctions de Hankel :

$$\begin{aligned} h_l^{(1)} &= j_l(\rho) + in_l(\rho) \\ h_l^{(2)} &= j_l(\rho) - in_l(\rho) , \end{aligned} \quad (1.64)$$

dont les limites asymptotiques sont :

$$\begin{aligned} h_l^{(1)} &\xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} e^{i[\rho - \frac{1}{2}(l+1)\pi]} \\ h_l^{(2)} &\xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} e^{-i[\rho - \frac{1}{2}(l+1)\pi]} . \end{aligned} \quad (1.65)$$

Pour les états liés, c'est-à-dire qui ont une énergie négative, la limite asymptotique de la deuxième fonction de Hankel diverge, puisque ρ devient alors purement imaginaire. Elle n'est donc pas appropriée pour décrire notre fonction d'onde. Dans ce cas, on limite la fonction d'onde à la première fonction de Hankel. Elle s'écrit alors simplement :

$$R_l(\rho) = A_l h_l^{(1)} = A_l [j_l(\rho) + in_l(\rho)] , \quad (1.66)$$

où A_l est une constante qui peut être complexe. Par contre, pour les états non-liés les deux fonctions de Hankel sont acceptables puisqu'elles ne divergent pas dans ce cas. Ce sont les états non-liés qui vont participer à la diffusion, ce sont donc ceux-ci que l'on va considérer. Ainsi, toutes les combinaisons linéaires des fonctions de Hankel sont des solutions de l'équation radiale, ce qui peut s'écrire de façon générale sous la forme :

$$R_l(\tau) = A_l j_l(\rho) + B_l n_l(\rho) , \quad (1.67)$$

où A_l et B_l sont des constantes indépendantes qui peuvent être complexes. Il est important de remarquer que cette forme générale nous permet d'englober la fonction d'onde des états liés. Ainsi, la dérivation suivante sera valable pour tous les états d'énergie. Bien que traiter les états liés comme des états pouvant diffuser reste discutable. On peut trouver la forme de la solution dans la troisième région, dans laquelle le terme dépendant de l devient négligeable aussi, en insérant la forme asymptotique de ces fonctions, définie à l'équation III.17 :

$$R_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{A_l}{\rho} \cos[\rho - \frac{1}{2}(l+1)\pi] + \frac{B_l}{\rho} \sin[\rho - \frac{1}{2}(l+1)\pi] . \quad (1.68)$$

On peut simplifier cette expression en utilisant le théorème d'addition harmo-

nique, qui stipule que nous pouvons écrire la somme de deux fonctions sinusoïdales de même fréquence et phase comme une seule fonction sinusoïdale d'amplitude et de phase différente. On a alors que :

$$R_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{C_l}{\rho} \sin[\rho - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l] \quad (1.69)$$

$$C_l^2 = A_l^2 + B_l^2 \quad \tan(\delta_l) = -\frac{A_l}{B_l} .$$

On a maintenant déterminé complètement la limite asymptotique de notre fonction d'onde pour ce genre de potentiel. Le sens physique de δ_l est assez clair. Il représente la différence de phase induite par la présence du potentiel dans la région $r < a$. En effet, s'il n'y avait pas de potentiel, notre solution de l'équation radiale aurait compris le point $r = 0$. Dans ce cas, les fonctions de Neumann ne sont pas acceptables comme solution, puisqu'elles divergent en ce point. La fonction d'onde aurait alors pris la forme d'une fonction de Bessel, j_l dont la limite asymptotique est le même sinus, sauf sans le déphasage δ_l . Ainsi, l'action du potentiel sur la limite asymptotique de notre solution est représentée uniquement par un déphasage. Ceci est un résultat important et beaucoup plus général que la situation considérée.

Avant de rassembler les termes pour écrire notre fonction d'onde totale, il est avantageux de s'attarder sur la symétrie de notre système. Pour déterminer la section efficace différentielle de notre potentiel, on doit exprimer la fonction d'onde selon l'équation 1.58 pour déterminer la fonction $f(\theta, \phi)$. Par contre, dans cette équation, l'on considère une particule se déplaçant dans la direction z qui est diffusée par un potentiel sphérique. En observant cette situation, il est évident que la symétrie assure que f et ainsi la section efficace différentielle ne dépendront pas de l'angle azimutal. On peut ainsi négliger la partie azimutale de notre fonction d'onde, car elle s'annulera de toute façon, et écrire celle-ci :

$$u(r, \theta) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l P_l(\cos(\theta)) \underbrace{\frac{C_l}{kr} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)}_{R_l(r)} . \quad (1.70)$$

On détermine la fonction f en égalant ce résultat avec l'équation 1.58, en pre-

nant la constante $A = 1$ car elle n'a pas beaucoup d'importance :

$$\left[e^{ikz} + r^{-1} f(\theta, \phi) e^{ikr} \right] = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l P_l(\cos(\theta)) \frac{C_l}{kr} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l) . \quad (1.71)$$

On utilise l'identité :

$$e^{ikr \cos(\theta)} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) , \quad (1.72)$$

en prenant la limite asymptotique de la fonction de Bessel. On décompose alors les sinus en exponentiels complexes et l'on égalise leurs coefficients, ce qui nous laisse avec deux équations :

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{-\frac{i l \pi}{2}} P_l(\cos \theta) + 2ikf(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l P_l(\cos \theta) C_l e^{-\frac{i l \pi}{2}} e^{i \delta_l} , \quad (1.73)$$

et

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{\frac{i l \pi}{2}} P_l(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l P_l(\cos \theta) C_l e^{\frac{i l \pi}{2}} e^{-i \delta_l} . \quad (1.74)$$

Ces relations doivent être vraies pour toutes les valeurs de θ . En utilisant cela et l'orthogonalité des polynômes de Legendre, on trouve que la deuxième condition se réduit à :

$$C_l = e^{i \delta_l} \quad (1.75)$$

En insérant ce résultat dans l'équation 1.73, on trouve avec un peu d'algèbre :

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[e^{i 2 \delta_l} - 1 \right] P_l(\cos \theta) , \quad (1.76)$$

et l'on trouve la section efficace différentielle associée au potentiel sphérique décroissant plus rapidement que r^{-1}

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i \delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) \right|^2 . \quad (1.77)$$

Ce résultat est fondamental à la compréhension de l'approximation des pseudopotentiels, car il permet de pallier le problème représenté par les états de coeur fortement localisés. En effet, l'équation 1.77 (ou IV.23) montre que les propriétés de diffusion des électrons de valence ne dépendent que d'un déphase provenant du potentiel, sa forme détaillée n'étant pas importante. Les propriétés de diffusion ne définissent pas de façon unique le potentiel, c'est-à-dire que plusieurs potentiels

peuvent avoir le même déphasage et ainsi les mêmes propriétés de diffusion. Cette liberté permet de remplacer le potentiel de Phillips et Kleinman par un potentiel plus lisse sans modifier les propriétés des états de valence. Pour cela, il faut seulement s'assurer que le déphasage engendré ne varie pas durant la substitution du potentiel. On a ainsi éliminé toutes les quantités localisées de la description des électrons de valence, ce qui donne toute son utilité au formalisme des pseudopotentiels.

Ce qui est important de retenir, c'est que cette réduction fut faite en deux étapes : on a transféré les états localisés des fonctions d'onde vers le potentiel. Ceci nous a donné beaucoup de liberté dans la définition des pseudo-fonctions d'onde qui nous a permis de s'assurer que le potentiel effectif soit minimal dans la région du coeur. On a ensuite exploité ce fait pour justifier que nous pouvons traiter le potentiel comme perturbation, démontrant que ce sont les propriétés de diffusions qui déterminent le comportement des électrons de valence. Ce résultat nous a permis de remplacer la définition du potentiel effectif par un potentiel plus lisse qui possède les mêmes propriétés de diffusion, en s'assurant qu'il possède le même déphasage δ_l .

Il faut maintenant élaborer le critère qui assure que le déphasage est conservé pendant notre transformation. Pour déterminer le déphasage engendré par un potentiel, il faut simplement s'assurer de la continuité de la fonction d'onde et de sa première dérivée au rayon de coupure, $r = a$. La fonction d'onde s'écrit comme une fonction radiale multipliée par les harmoniques sphériques, ce qui permet d'écrire sa forme générale à l'intérieur de ce rayon :

$$\Psi_{lm}^< = N_{lm} R_l^<(r) Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (1.78)$$

Dans ce qui suit, on va seulement s'intéresser à la continuité de la composante radiale car c'est elle qui varie pour les deux fonctions d'onde. On peut ainsi écrire la fonction radiale de la fonction d'onde extérieure près du rayon de coupure en utilisant la solution asymptotique, donnée par l'équation 1.70, pour déterminer les coefficients de l'équation 1.67 :

$$R_l^>(a) = C_l [j_l(kr) - \tan(\delta_l) n_l(kr)] . \quad (1.79)$$

En égalant les deux fonctions radiales au rayon $r = a$, on détermine :

$$C_l = \frac{R_l^<(a)}{[j_l(ka) - \tan(\delta_l)n_l(ka)]}. \quad (1.80)$$

On égalise maintenant les dérivées premières au même rayon,

$$\left. \frac{dR_l^<}{dr} \right|_{r=a} = \left. \frac{dR_l^>}{dr} \right|_{r=a} = C_l \left[\left. \frac{dj_l(kr)}{dr} \right|_{r=a} - \tan(\delta_l) \left. \frac{dn_l(kr)}{dr} \right|_{r=a} \right], \quad (1.81)$$

et l'on divise par C_l , en substituant sa valeur trouvée précédemment

$$\left[\left. \frac{dj_l(kr)}{dr} \right|_{r=a} - \tan(\delta_l) \left. \frac{dn_l(kr)}{dr} \right|_{r=a} \right] = \frac{1}{R_l^<(a)} \left. \frac{dR_l^<}{dr} \right|_{r=a} [j_l(ka) - \tan(\delta_l)n_l(ka)]. \quad (1.82)$$

La dérivée logarithmique sans dimension est maintenant introduite :

$$D_l(\epsilon, r) = \frac{r}{R_l(\epsilon, r)} \frac{dR_l(\epsilon, r)}{dr} = r \frac{d}{dr} \ln R_l(\epsilon, r). \quad (1.83)$$

où ϵ est l'énergie. On a écrit explicitement la dépendance en énergie de la fonction radiale pour se souvenir que celle-ci va varier avec l'énergie. On insère maintenant la dérivée logarithmique sans dimension dans notre équation précédente et l'on trouve avec un peu d'algèbre :

$$\tan \delta_l = \frac{a \left. \frac{dj_l(kr)}{dr} \right|_{r=a} - D_l(\epsilon, a) j_l(ka)}{a \left. \frac{dn_l(kr)}{dr} \right|_{r=a} - D_l(\epsilon, a) n_l(ka)}. \quad (1.84)$$

Le déphasage du potentiel ne dépend que de la dérivée logarithmique sans dimension dans la fonction radiale à l'intérieur du rayon de coupure. Ceci nous donne un critère simple pour s'assurer que les propriétés de diffusion des électrons de valence soient conservées.

1.3.4 Pseudopotentiel conservant la norme

Dans les sections précédentes, on a démontré que les pseudopotentiels possèdent des avantages intéressants pour le calcul des propriétés électroniques des matériaux dans l'espace réciproque. Ils ont été conçus pour considérer seulement les électrons de valence, remplaçant les électrons de coeur par un potentiel répulsif qui annule en grande partie le potentiel coulombien à l'intérieur de la région du coeur. Ceci diminue considérablement les calculs nécessaires, car on peut laisser tomber les bandes associées aux électrons de coeur et décrire les fonctions d'onde des électrons de va-

lence avec des fonctions lisses permettant de retrouver les mêmes énergies propres. Par contre, les pseudopotentiels PK possèdent un potentiel répulsif très localisé, car il est formé à partir des états de coeur de notre atome. La transformation des électrons de coeur en potentiel répulsif localisé correspond à une modification au potentiel coulombien, comme dans l'annexe IV. Il est alors évident que le potentiel répulsif n'est pas unique, c'est-à-dire que seulement le déphasage apporté par ce potentiel répulsif contribue aux propriétés de diffusion des électrons de valence.

Hamann, Schlüter et Chiang^[16] utilisèrent cette liberté dans le choix du potentiel répulsif pour redéfinir les pseudopotentiels selon des critères garantissant des propriétés favorables. Dans leur formalisme, les pseudopotentiels ne sont pas générés directement par l'orthogonalisation avec les états de coeur, mais plutôt par des transformations arbitraires sur les fonctions d'onde. Ces transformations ont pour but de rendre les fonctions d'onde plus lisse et le potentiel plus faible, comme dans le formalisme PK. Le seul souci est que cette transformation doit mener à un pseudopotentiel équivalent à un pseudopotentiel PK, c'est-à-dire que le potentiel répulsif ainsi généré possède le même déphasage. Il ne faut pas se laisser exaspérer par la nature arbitraire de ces transformations, car ce n'est que le reflet de la grande liberté offerte par le déphasage. Chaque méthode possède sa façon propre de tronquer les fonctions d'onde pour les rendre plus lisse. La grande innovation de Hamann, Schlüter et Chiang a été de définir les critères nécessaires pour obtenir un bon pseudopotentiel :

- §1. Les énergies propres de valence du système réel et du pseudo-système sont égales pour une configuration atomique donnée.
- §2. Les fonctions d'onde et les pseudo-fonctions d'onde sont égales passées un certain rayon de coupure r_c .
- §3. Les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde et des pseudo-fonctions d'onde sont égales au rayon de coupure.
- §4. La charge totale à l'intérieure du coeur, donc à l'intérieur du rayon de coupure r_c , doit être conservée.
- §5. Les premières dérivées selon l'énergie de la dérivée logarithmique des fonctions d'onde et des pseudo-fonctions d'onde doivent être égales.

La première condition assure que les énergies propres de notre pseudo-atome correspondent bien à ceux de la configuration de référence. Les deux prochains critères assurent que les pseudo-fonctions d'onde sont continues et correspondent bien aux fonctions d'onde tout électron. Ceci permet aux pseudopotentiels conservant la norme (NCP) de bien reproduire le potentiel provenant des électrons de valence, car le potentiel est déterminé uniquement par les fonctions d'onde, comme Hohenberg et Kohn l'ont démontré. Quant à lui, le quatrième critère assure que le potentiel provenant des électrons de coeur est bien représenté dans la région des électrons de valence, $r > r_c$, grâce au théorème de Gauss. Le potentiel produit par une distribution de charge à l'intérieur d'un domaine sphérique ne dépend que de la charge totale. On peut alors se convaincre que le potentiel à l'extérieur du coeur pour les NCP est égal au potentiel tout électron. Ce critère permet aussi de simplifier l'utilisation des pseudopotentiels, car il assure que la norme des pseudo-fonctions d'onde reste inchangée pendant la transformation. Les pseudo-fonctions demeurent donc orthonormales et l'on peut laisser tomber la matrice de recouvrement. Les ondes planes regagnent alors leur pleine utilité.

Enfin le dernier critère est maintenant familier, il correspond au souci de conserver le déphasage inhérent au potentiel coulombien modifié dans la région du coeur. C'est ce qui assure la validité théorique des NCP. En pratique, il n'est pas évident, a priori, de générer une transformation qui respecte ce critère. On peut imaginer écrire un programme qui génère des transformations et qui les teste contre ce critère. Ce processus peut être assez fastidieux. Un des points importants de l'article de Hamann, Schlüter et Chiang est qu'il démontre que la quatrième condition implique la cinquième, c'est-à-dire que la conservation de la norme est suffisante pour garantir de bons déphasages. C'est le résultat majeur qui a fait la popularité des NCP : on pouvait générer rapidement des pseudopotentiels beaucoup plus lisses que les PK, tout en conservant l'utilité des ondes planes. En fait, ce résultat est si important que je vais reproduire la démonstration ici.

L'équation radiale pour un potentiel sphérique, comme un atome, pouvait s'écrire sous la forme de l'équation 1.61. En définissant la fonction $\phi_l(r) = rR_l(r)$, on écrit

avec un peu d'algèbre :

$$\frac{d^2}{dr^2}\phi_l + \left[\frac{2\mu\epsilon}{\hbar^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2}V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \phi_l = 0 . \quad (1.85)$$

Cette transformation a simplifié notre équation en remplaçant les deux dérivations consécutives par une dérivée deuxième plus facile à traiter. Pour faire le lien avec la dérivée logarithmique de la fonction d'onde, on définit la nouvelle dérivée logarithmique :

$$\xi_l(\epsilon, r) = \frac{d}{dr} \ln(\phi_l(r)) = \frac{1}{r} [D_l(r) + 1] \quad (1.86)$$

On remplace cette quantité dans l'équation précédente, en se débarrassant de tous les ϕ_l , pour trouver l'équation :

$$\frac{d}{dr}\xi_l + \xi_l^2 = \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu\epsilon}{\hbar^2} \right] . \quad (1.87)$$

On dérive maintenant cette équation selon l'énergie :

$$\frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \xi_l + 2\xi_l \frac{d}{d\epsilon} \xi_l = -\frac{2\mu}{\hbar^2} . \quad (1.88)$$

La prochaine étape est un peu moins évidente et correspond à remarquer que le terme de gauche peut-être réécrit sous la forme suivante, en inversant les deux dérivées du premier terme :

$$\frac{1}{\phi_l^2} \frac{d}{dr} [\phi_l^2 f(r)] = \frac{d}{dr} f(r) + 2\xi_l f(r) , \quad (1.89)$$

où $f(r) = \frac{d}{d\epsilon} \xi_l$. En remplaçant le terme de droite on trouve alors :

$$\frac{1}{\phi_l^2} \frac{d}{dr} \left[\phi_l^2 \frac{d}{d\epsilon} \xi_l \right] = -\frac{2\mu}{\hbar^2} . \quad (1.90)$$

On multiplie maintenant par ϕ_l^2 et l'on intègre sur tout le coeur

$$\frac{d}{d\epsilon} \xi_l(\epsilon, r_c) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 \phi_l^2(r_c)} \int_0^{r_c} \phi_l^2(r) dr . \quad (1.91)$$

Enfin, l'intégrale correspond à la définition de la charge totale de moment angulaire l dans le coeur, que l'on note Q_l . On peut alors remplacer cette dérivée logarithmique par l'ancienne, grâce à l'équation 1.86 :

$$\frac{d}{d\epsilon} D_l(\epsilon, r_c) = -\frac{2\mu r_c}{\hbar^2 \phi_l^2(r_c)} Q_l . \quad (1.92)$$

Pour conserver le déphasage, il faut s'assurer que notre pseudopotential conserve la

norme de nos pseudo-fonctions d'onde, c'est-à-dire que celles-ci possèdent la même valeur au rayon de coupure que les vrais fonctions d'onde, et que la charge du coeur est conservée. Ce résultat permet au formalisme HSC de changer la donne sur les pseudopotentiels en présentant une nouvelle façon de les générer. Le besoin de passer par les états de coeur est complètement levé : on peut définir le potentiel répulsif grâce à la forme désirée pour les pseudo-fonctions.

La stratégie sera alors la suivante. On transforme nos fonctions d'onde en pseudo-fonctions d'onde en éliminant les oscillations rapides situées à l'intérieur d'un certain rayon r_c . Cette transformation doit conserver la norme de la fonction d'onde. Cette opération vient définir dans le formalisme PK un potentiel répulsif, formé à partir des fonctions retirées de nos pseudo-fonctions d'onde, qui annule en grande partie le potentiel coulombien à l'intérieur du rayon choisi pour nos pseudo-fonctions d'onde. Par contre, on ne calcule pas vraiment ce potentiel effectif. On préfère construire un pseudo-potentiel lisse directement des pseudo-fonctions d'onde. Pour cela, on utilise encore le théorème de Hohenberg et Kohn qui assure que chaque fonction d'onde est associée à un potentiel unique à travers l'équation de Schrödinger. Ainsi, pour calculer le potentiel effectif associé à une pseudo-fonction d'onde possédant une énergie propre ϵ , l'on doit inverser l'équation de Schrödinger correspondante.

On retrouve alors un potentiel effectif complètement déterminé par la pseudo-fonction d'onde et l'énergie propre de celle-ci. Par le critère de conservation de la norme, que l'on a imposé durant la transformation de nos fonctions d'onde, on sait que le potentiel effectif ainsi trouvé possède les mêmes propriétés de diffusion que le potentiel total PK. De même, le potentiel engendré par les électrons de valence était valide. Ainsi, notre potentiel effectif recrée adéquatement les propriétés de l'atome considéré et l'on peut l'utiliser dans nos calculs DFT.

J'aimerais maintenant attirer l'attention du lecteur sur deux points. Le premier est un effet secondaire indésirable de cette nouvelle approche. Comme il est mentionné précédemment, notre pseudopotentiel est maintenant complètement déterminé par les pseudo-fonctions d'onde que l'on choisies et leur énergie respective. Or, les énergies orbitales changent selon leur occupation. Le pseudopotentiel dépend

ainsi implicitement de la configuration des électrons de valence que l'on considère dans notre référence. Si l'on applique ce pseudopotentiel à une autre configuration, les énergies orbitales du pseudo-atome ne correspondront pas nécessairement à la réalité. Il faudra donc tester la validité de tous les pseudopotentiels pour chacune des configurations atomiques présentes dans notre système. L'utilité de nos pseudopotentiels diminue grandement car la configuration des atomes dépend fortement sur leur environnement. Il faut donc potentiellement générer des pseudopotentiels différents pour chaque cristal ou molécule que l'on veut étudier. Pour augmenter la portabilité des pseudopotentiels, on ne génère que le potentiel ionique. Dans ce cas, seulement le potentiel répulsif, généré à partir de la configuration précédente, n'est pas approprié aux nouvelles énergies associées aux pseudo-fonctions d'onde.

Il faut noter que cette dépendance à la configuration a été introduite dans le formalisme en inversant la génération des pseudopotentiels. Elle n'était pas présente dans l'approche PK, la seule dépendance de ce genre était sur la configuration des électrons de coeur. Ceux-ci sont fortement liés ce qui signifie que ces états ne se modifient presque pas sous l'influence de l'environnement. En fait, le seul cas qui commence à porter problème ce sont les couches d'électrons d et f . Ces orbitales ont une plus grande tendance à se polariser, ce qui modifie grandement les états électroniques de valence. Il est alors apparent que le formalisme de PK génère des pseudopotentiels beaucoup plus portables que les pseudopotentiels HSC. Notre simplification porte ainsi un prix, il faut tester la validité des pseudopotentiels avec rigueur sous peine que nos résultats ne soient faussés.

Enfin, notre discussion précédente permet de voir que les pseudopotentiels HSC peuvent se décomposer sous la forme d'un potentiel provenant des électrons de valence et un potentiel effectif provenant du coeur. Comme on l'a déjà mentionné, le potentiel de valence est exact. De son côté, le potentiel effectif du coeur ne correspond pas à la forme exacte de celui-ci, son potentiel répulsif n'a pas la forme de l'équation 1.44. Au risque de se répéter, il est construit explicitement pour redonner les mêmes propriétés de diffusion. Par contre, il est généré à partir des pseudo-fonctions d'onde. On calcule le potentiel associé à la pseudo-fonction s qui a l'énergie ϵ_s . On fait de même ensuite pour les orbitales p , d et ainsi de suite. Le potentiel du coeur dans le formalisme HSC est alors toujours semilocal, c'est-à-dire qu'il est différent pour chaque l . On peut donc écrire le potentiel du formalisme

HSC sous la forme :

$$V_{ps}^{HSC} = V_{val}(r) + \sum_{l,m} \left| \langle Y_{l,m} \rangle V_{l,core}^{HSC}(r) \langle Y_{l,m} \right| = V_{val}(r) + V_{l,SL}^{HSC}. \quad (1.93)$$

1.3.5 Séparation de Kleinman-Bylander

Pour calculer la contribution du potentiel semilocal à l'énergie d'une bande à un certain point dans la zone de Brillouin, il faut évaluer la quantité :

$$E_{SL}^{HSC} = \int r^2 dr \sum_{l,m} \langle \Psi_{n,K} | Y_{l,m} \rangle V_{l,core}^{HSC}(r) \langle Y_{l,m} | \Psi_{n,K} \rangle, \quad (1.94)$$

où $\Psi_{n,K}$ est la fonction d'onde associée à la bande n au point K dans notre zone. On écrit nos fonctions d'onde comme une combinaison linéaire d'ondes planes,

$$E_{SL}^{HSC} = \int r^2 dr \sum_{l,m} \left\langle \sum_G c_G e^{iG \cdot r} \middle| Y_{l,m} \right\rangle V_{l,core}^{HSC}(r) \left\langle Y_{l,m} \middle| \sum_{G'} c_{G'} e^{iG' \cdot r} \right\rangle. \quad (1.95)$$

Grâce à l'identité 1.72, à la définition des harmoniques sphériques et à l'orthogonalité des polynômes de Legendre, on voit que cette contribution est proportionnelle à la quantité :

$$E_{SL}^{HSC} \propto \sum_G \sum_{G'} c_G^* c_{G'} \int r^2 dr j_l(Gr) V_{l,core}^{HSC} j_l(G'r) P_l(\cos \theta_{GG'}), \quad (1.96)$$

où $\theta_{GG'}$ est l'angle entre les vecteurs d'onde des deux ondes planes. Si notre base contient N_{pw} éléments et que l'on a N_{kp} point dans notre zone de Brillouin, il faut évaluer $\frac{N_{pw} N_{kp} (N_{pw} + 1)}{2}$ de ces intégrales pour chaque l . Dans un calcul typique, simulant un cristal de GaAs avec des pseudopotentiels conservant la norme, il faut environ 1000 ondes planes et environ 50 points dans la zone de Brillouin, ce qui signifie que l'on doit évaluer 2.5×10^7 intégrales différentes pour chaque valeur de l . Il est alors évident que ce nombre fulgurant d'intégrales constitue une difficulté majeure.

Ce problème provient directement de la forme des pseudopotentiels HSC et il ne survient pas dans le cas des pseudopotentiels PK. En effet, si on répète l'exercice précédent en utilisant le potentiel semilocal de Phillips et Kleinman, on a alors :

$$E_{SL}^{PK} = \sum_j (E - E_{i,j}^c) \langle \Psi_n | \Psi_{i,j}^c \rangle \langle \Psi_{i,j}^c | \Psi_n \rangle. \quad (1.97)$$

En utilisant les mêmes astuces que précédemment et la forme des fonctions d'onde

de coeur, $\Psi_{l,j}^c = R_l^c(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$, sa contribution est dans ce cas proportionnelle à la quantité :

$$E_{SE}^{PK} \propto \sum_j (E - E_{l,j}^c) \sum_G \sum_{G'} c_{G'}^* c_G P_l(\cos \theta_{GG'}) \left[\int r^2 dr j_l(Gr) R_l^c(r) \right] \left[\int r^2 dr j_l(G'r) R_l^c(r) \right]. \quad (1.98)$$

Notre composante a été décomposé en produit de deux intégrales ne contenant qu'un seul vecteur d'onde. Les deux intégrales sont équivalentes, car on peut en calculer une seule pour tous les éléments de notre base et ensuite faire le produit entre les résultats. Dans ce cas, il ne faut évaluer que $N_{pw}N_{kp}$ intégrales pour chaque fonction de coeur. Si on reprend l'exemple précédent du cristal de GaAs, on trouve maintenant qu'il faut évaluer 5×10^4 intégrales. Il faut évaluer environ 500 fois moins d'intégrales pour chaque bande. Pour être complètement honnête, le calcul précédent est faux. On a supposé que les pseudopotentiels PK nécessitaient le même nombre d'ondes planes pour décrire notre système, ce qui est loin de la réalité. La forte localisation de son potentiel répulsif signifie qu'il faut prendre considérablement plus d'éléments dans notre base. Si on refait le calcul en prenant en compte l'accroissement de la base, on trouve que le formalisme HSC nécessite moins d'intégrales et donc moins de temps de calcul.

Par contre, la stratégie est claire. Si on réussit à changer la forme des pseudopotentiels HSC pour exploiter la même factorisation que dans le cas des pseudopotentiels PK, on réduira considérablement le nombre d'intégrales à évaluer. C'est Kleinman et Bylander^[17] qui proposèrent une telle transformation. Leur idée est simple, on commence par additionner et soustraire au pseudopotentiel HSC un potentiel local et arbitraire V_L , qui ne dépend que de r et qui tend correctement vers $\frac{-Z}{r}$ pour de grands rayons.

$$V_{ps}^{HSC} = V_{val}(r) + V_L(r) + \sum_{l,m} \left| Y_{l,m} \right\rangle \left(V_{core,l}^{HSC} - V_L \right) \left\langle Y_{l,m} \right|. \quad (1.99)$$

Pour la simplicité des prochaines équations, on définit le potentiel $\delta V_l = V_{core,l}^{HSC} - V_L$ et l'on note les pseudo-fonctions d'onde qui ont généré le pseudopotentiel HSC, $\Phi_{lm}^0 = R_l^0(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. La prochaine étape de notre transformation est de remplacer le terme semilocal de l'équation précédente par un potentiel non-local qui conservera ses propriétés.

$$V_l^{NL}(r) = \sum_{l,m} \frac{\delta V_l \left| \Phi_{lm}^0 \right\rangle \left\langle \Phi_{lm}^0 \right| \delta V_l}{\left\langle \Phi_{lm}^0 \right| \delta V_l \left| \Phi_{lm}^0 \right\rangle}. \quad (1.100)$$

On voit que le potentiel est effectivement non-local, car il ne dépend non seulement du moment angulaire l , mais son action sur une fonction d'onde correspond aussi à une intégration sur tout l'espace. Pour la simplicité, je n'ai pas conservé la notation originale de Kleinman et Bylander qui consiste à écrire le potentiel non-local en terme de projecteurs. Ces projecteurs s'écrivent $\langle \delta V_l \Phi_{lm}^0 |$ et possèdent les mêmes propriétés que les quantités $\langle \Phi_{lm}^0 | \delta V_l$. On va donc nommer ces dernières nos projecteurs. Il est important de se souvenir de cette définition, car elle sera cruciale pour les améliorations subséquentes des pseudopotentiels. De plus, elle est à la base de la génération des pseudopotentiels, expliquée dans la section 1.3.6. Il est évident selon la définition 1.99 que les projecteurs sont localisés à l'intérieur du rayon de coupure. Le potentiel non-local constitue donc la modification du potentiel coulombien à l'intérieur de r_c . À l'extérieur, le potentiel est local et se comporte comme un potentiel coulombien modifié par le potentiel des électrons de valence.

Il est important de vérifier que le potentiel non-local de Kleinman et Bylander est équivalent au potentiel semilocal HSC. Pour le démontrer, on calcule son effet sur une pseudo-fonction d'onde :

$$\begin{aligned}
 V_l^{NL} | \Phi_{l'm'}^0 \rangle &= \sum_{l,m} \frac{\delta V_l | \Phi_{lm}^0 \rangle \langle \Phi_{lm}^0 | \delta V_l | \Phi_{l'm'}^0 \rangle}{\langle \Phi_{lm}^0 | \delta V_l | \Phi_{lm}^0 \rangle} | \Phi_{l'm'}^0 \rangle \\
 &= \sum_{l,m} \frac{\delta V_l | \Phi_{lm}^0 \rangle \langle R_l^0 | \delta V_l | R_{l'}^0 \rangle \langle Y_{lm} | Y_{l'm'} \rangle}{\langle \Phi_{lm}^0 | \delta V_l | \Phi_{lm}^0 \rangle} \\
 &= \frac{\delta V_{l'} | \Phi_{l'm'}^0 \rangle \langle \Phi_{l'm'}^0 | \delta V_{l'} | \Phi_{l'm'}^0 \rangle}{\langle \Phi_{l'm'}^0 | \delta V_{l'} | \Phi_{l'm'}^0 \rangle} \\
 &= \delta V_{l'} | \Phi_{l'm'}^0 \rangle .
 \end{aligned}$$

De même, on vérifie facilement que le potentiel semilocal HSC se comporte de la

même manière.

$$\begin{aligned}
V_l^{SL,HSC} \left| \Phi_{l'm'}^0 \right\rangle &= \sum_{l,m} \left| Y_{l,m} \right\rangle \delta V_l \left\langle Y_{l,m} \left| \Phi_{l'm'}^0 \right\rangle \right. \\
&= \sum_{l,m} \left| Y_{l,m} \right\rangle \delta V_l \underbrace{\left\langle Y_{l,m} \left| Y_{l'm'} \right\rangle}_{\delta_{ll'} \delta_{mm'}} \left| R_{l'}^0 \right\rangle \\
&= \delta V_{l'} \left| Y_{l',m'} \right\rangle \left| R_{l'}^0 \right\rangle \\
&= \delta V_{l'} \left| \Phi_{l'm'}^0 \right\rangle .
\end{aligned}$$

Finalement,

$$V_l^{NL} \left| \Phi_{l'm'}^0 \right\rangle = V_l^{SL,HSC} \left| \Phi_{l'm'}^0 \right\rangle . \quad (1.101)$$

Il est alors apparent que le nouveau potentiel non-local reproduit le pseudo-atome HSC, c'est-à-dire que les valeurs propres associées aux pseudo-fonctions d'onde ayant servies à générer le pseudopotentiels HSC sont inchangées. On peut donc remplacer le potentiel semilocal dans l'équation 1.99 par le potentiel non-local sans changer la nature du pseudo-atome. Par contre, avant de faire cela, il reste à démontrer que ce remplacement permettra de réduire le nombre d'intégrales. On vérifie facilement que c'est effectivement le cas, en utilisant les mêmes astuces que précédemment. Je ne vais donc pas répéter ce calcul ici. On trouve donc que le pseudopotentiel dans le formalisme de Kleinman et Bylander prend la forme :

$$V_{ps}^{KB} = V_{val}(r) + V_L(r) + \sum_{l,m} \frac{\delta V_l \left| \Phi_{lm}^0 \right\rangle \left\langle \Phi_{lm}^0 \left| \delta V_l \right.}{\left\langle \Phi_{lm}^0 \left| \delta V_l \right| \Phi_{lm}^0 \right\rangle} . \quad (1.102)$$

Ce pseudopotentiel possède tous les avantages des pseudopotentiels HSC et permet de seulement évaluer $N_{pw} N_{kp}$ intégrales dans la détermination de leur contribution à l'énergie d'une composante l d'une bande. Mieux encore, on a introduit un nouveau degré de liberté, car la forme du potentiel local à l'intérieur de r_c est arbitraire. L'équation 1.101 ne tient plus si l'on remplace la pseudo-fonction d'onde ayant généré le pseudopotentiel HSC par celle provenant d'une autre configuration ou par celle provenant d'un cristal. Ainsi, les deux sortes de pseudopotentiels ne se comportent pas de la même façon lorsqu'on les appliquent sur des systèmes différents de la référence. Clairement, on peut choisir le potentiel local pour améliorer la "portabilité" de notre pseudopotentiel. Par contre, la méthode à suivre pour réaliser ceci n'est pas évidente et sera discutée dans la prochaine section.

La séparation de Kleinman-Bylander introduit une nouvelle étape mathématique qui nécessite beaucoup de précaution pour ne pas engendrer des états non-physique situés en dessous de l'état de référence, que l'on nomme des états "fantômes". Ces états sont très indésirables, car ils viennent fausser les propriétés de diffusion de notre pseudopotentiel et ainsi les résultats obtenus dans nos calculs. Ces artefacts mathématiques sont impossibles dans le cas des pseudopotentiels locaux ou semilocaux. La raison est assez simple, pour chaque composante angulaire, l'équation de Schrödinger de la fonction d'onde $u_l(r, \epsilon)$ d'énergie ϵ s'écrit simplement :

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u_l}{dr^2} + V_l^{local}(r) u_l(r, \epsilon) + V_l^{SL}(r) u_l(r, \epsilon) - \epsilon u_l(r, \epsilon) = 0, \quad (1.103)$$

où V_l^{local} contient toutes les contributions locales du potentiel. Le terme semilocal possède la même forme que le terme local, il consiste en une simple multiplication de la fonction d'onde avec le potentiel; chaque composante l possède sa propre équation et sa propre valeur propre. Cette équation est une équation différentielle ordinaire, le théorème Wronskien garantie donc que si l'on classifie les énergies propres de façon croissantes, les fonctions propres s'organisent simultanément pour que le nombre de noeuds soit croissant. Ainsi, il est impossible que le formalisme mathématique insère un état en dessous de l'état de référence qui ne possède aucun noeud : c'est une pseudo-fonction d'onde après tout.

Par contre, dans le cas des pseudopotentiels séparables de Kleinman-Bylander, l'équation de Schrödinger est modifiée. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger est une équation intégrodifférentielle

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u_l}{dr^2} + V_l^{local}(r) u_l(r, \epsilon) + \int V_l^{NL}(r, r') u_l(r', \epsilon) dr' - \epsilon u_l(r, \epsilon) = 0, \quad (1.104)$$

car le terme non-local s'évalue grâce à une intégrale sur tout l'espace. Dans ce cas le théorème Wronskien ne s'applique plus et l'on ne peut pas garantir qu'aucun état ne se situera plus bas en énergie que l'état de référence. Des états "fantômes" peuvent donc se glisser dans nos pseudopotentiels. Ils doivent nécessairement avoir un noeud, car l'orthogonalité des fonctions d'onde garantie qu'elles doivent être orthogonales à la référence. Or, deux fonctions sans noeud ne peuvent pas être orthogonales.

Gonze et al.^[18] ont identifié la source de ce problème. C'est le dénominateur présent dans la définition du potentiel non-local de l'équation 1.100. Le dénomina-

teur est proportionnel à la norme au carré des pseudo-fonctions d'onde, ce qui est toujours positif, et au potentiel δV_l qui peut être parfois positif et parfois négatif. Ainsi, le dénominateur peut presque s'annuler ce qui mène à une énorme contribution du potentiel non-local. Cette contribution est complètement accidentelle et mène à des résultats faussés. Dans leur article, Gonze et al. donnent un critère permettant de déterminer si un pseudopotentiel séparable possède des états "fantômes". Ce critère consiste à évaluer le signe de l'énergie de Kleinman-Bylander, qu'ils définissent comme étant :

$$E_l^{KB} = \frac{\langle \Phi_{lm}^0 | (\delta V_l)^2 | \Phi_{lm}^0 \rangle}{\langle \Phi_{lm}^0 | \delta V_l | \Phi_{lm}^0 \rangle}. \quad (1.105)$$

Connaissant le signe de l'énergie de Kleinman-Bylander, on peut alors évaluer nos pseudopotentiels grâce au deux critères :

1. Pour $E_l^{KB} > 0$, il y a un état "fantôme" sous l'état de référence si, et seulement si, l'énergie propre de l'état de référence est supérieur à celui du premier état excité de l'hamiltonien local.
2. Pour $E_l^{KB} < 0$, il y a un état "fantôme" sous l'état de référence si, et seulement si, l'énergie propre de l'état de référence est supérieur à celui de l'état fondamental de l'hamiltonien local.

On désigne par hamiltonien local tous les termes locaux de l'équation 1.104. Ainsi, on traite le potentiel non-local comme une perturbation sur le système purement local; l'ordre de grandeur de cette perturbation est déterminé par l'énergie de Kleinman-Bylander. On a donc un outil puissant pour analyser nos pseudopotentiels séparables conservant la norme. Un autre outil indispensable est la dérivée logarithmique de nos pseudo-fonctions d'onde. Comme on l'a mentionné précédemment, les différences entre les dérivées logarithmiques tout électron et pseudo-potentiel sont générées par les états "fantômes". Ainsi, en comparant les dérivées logarithmiques, on peut avoir une analyse visuelle fort efficace. Ces deux outils sont généralement suffisants pour analyser la validité de ce type de pseudopotentiel.

La procédure à suivre pour éliminer des états "fantômes" sera présentée dans la prochaine section, qui abandonne le côté théorique des pseudopotentiels pour aborder le côté pratique de la génération des pseudopotentiels. À ce stade, la théorie de

base de la majorité des pseudopotentiels *ab initio* utilisés dans les calculs de structure électroniques fut présentée. J'espère que cette discussion, parfois très détaillée, a permis au lecteur de se familiariser avec la théorie soutenant la validité de l'approximation des pseudopotentiels. Ainsi, le lecteur peut apprécier l'énorme travail qui permet aux calculs contemporains de s'attaquer à des systèmes complexes.

1.3.6 Considérations pratiques pour la génération d'un pseudopotentiel

Prenons un peu de recul pour avoir une vue d'ensemble sur ce que l'on a élaboré dans les sections précédentes. Notre problème d'origine était la résolution de l'équation de Kohn-Sham en projetant nos fonctions d'onde à un électron sur une base d'ondes planes. Ceci a simplifié l'équation de Kohn-Sham en la réduisant à une équation matricielle visant à déterminer les valeurs et vecteurs propres de notre matrice hamiltonienne. On a alors découvert la difficulté majeure qui empêchait l'utilisation de cette technique, même pour les systèmes les plus simples. Les fonctions d'onde des électrons de coeur sont tellement localisées qu'il faut une quantité incroyable d'ondes planes pour les décrire correctement. Pire encore, les électrons de valences possèdent des noeuds dans la région du coeur, pour se conformer à l'orthogonalité des fonctions. Pour décrire ces électrons, on doit aussi construire une base possédant une quantité énorme d'ondes planes. La nécessité de traiter une telle quantité d'ondes planes dans le calcul de la structure électronique des matériaux rendait les calculs presque impraticables sur les ordinateurs de l'époque. Même aujourd'hui, les ordinateurs ne permettraient de traiter de la sorte que les systèmes les plus simples.

On a alors imaginé une approximation permettant de réduire encore la complexité des fonctions d'onde. Le premier pas consiste à négliger les électrons de coeur dans nos calculs. Ces électrons étant fortement lié au noyau, il est raisonnable de supposer qu'ils n'ont presque aucun rôle dans les propriétés électroniques des matériaux. La nécessité de négliger ces électrons est évidente, leur fonction d'onde étant totalement localisée, on ne peut pas l'approximer raisonnablement par une fonction lisse caractérisée par peu d'ondes planes. La première approximation des pseudopotentiels que l'on a généré consiste à fixer les états de coeur qui ne

se modifieront pas pendant nos calculs. On dit que l'on a formé un pseudopotentiel au "coeur gelé" (*frozen core*).

Le formalisme de Phillips et Kleinman a démontré que l'effet majeur des électrons de coeur consiste à annuler le potentiel dans cette région. L'orthogonalisation des électrons de valence aux électrons de coeur peut être transformée en un potentiel répulsif agissant sur des pseudo-fonctions d'onde ne possédant pas de noeud. On peut donc transformer l'équation de Kohn-Sham pour que celle-ci redonne les mêmes valeurs propres, sauf que maintenant les fonctions propres sont lisses et ne nécessite que peu d'ondes planes. Il faut simplement lui ajouter un potentiel répulsif. On nomme le nouveau potentiel total un pseudopotentiel. Son interprétation physique est claire : il représente le potentiel ionique écranté par les électrons de coeur. Malheureusement, le potentiel répulsif était fortement localisé et donnait beaucoup de structure dans les environs du noyau. Il fallait beaucoup d'onde plane pour décrire cette structure, le formalisme PK n'était pas encore complètement approprié. Par contre, il est important de remarquer qu'il ne comporte pas d'approximation supplémentaire, la transformation en pseudo-fonctions d'onde est exacte et unique dans ce formalisme.

Utilisant le fait que la forme exacte de la modification apportée au potentiel coulombien n'est pas nécessaire pour reformer les propriétés de diffusion du potentiel total, on a rapidement modifié le formalisme PK pour former un potentiel répulsif lisse. Pour ce faire, la transformation des fonctions d'onde atomique en pseudo-fonctions ne se fait plus en retirant des états de coeur, mais en définissant une transformation arbitraire qui satisfait à cinq critères de qualité. Cette transformation vient définir un pseudopotentiel associé, on verra un peu plus loin comment ceci est fait. Il faut remarquer que ce pseudopotentiel est en quelque sorte une approximation au pseudopotentiel PK, car il est construit de façon à reproduire les mêmes propriétés de diffusion. On insère donc à ce niveau une nouvelle approximation déterminée en forte partie par la quantité r_c , le rayon de coupure à l'intérieur duquel on modifie les fonctions d'onde. Cette nouvelle approximation se traduit par un accroissement de la dépendance de notre pseudopotentiel face à la configuration de référence. Ainsi, notre pseudopotentiel perd de son universalité ; sa validité se

limite aux configurations proche de celle utilisée pour le générer. Ceci signifie que l'on devra tester notre pseudopotentiel avant de l'utiliser dans un système, car la configuration des atomes dépend fortement de leur environnement.

Enfin, on a incorporé une dernière approximation dans notre formalisme en supposant que nos pseudopotentiels étaient séparables. On a utilisé ceci pour séparer notre pseudopotentiel en une section locale facile à traiter et une section complètement non-local qui nécessite moins d'intégrales à évaluer. Ceci a considérablement amélioré la vitesse de calcul, ce qui se traduit par la possibilité de traiter des systèmes plus grands et plus complexes. Cette dernière approximation introduit une autre complication. Le potentiel étant non-local, il est maintenant possible d'introduire des états "fantômes" dans nos calculs avec les pseudopotentiels. Ces artefacts numériques sont indésirables, car ils faussent nos résultats. La génération des pseudopotentiels séparables conservant la norme doit donc incorporer une étape d'analyse pour détecter de tels états "fantômes".

J'espère que ce petit résumé des étapes importantes de la théorie a permis d'entrevoir les étapes nécessaires dans la génération des pseudopotentiels. Pour la suite de cette discussion, je vais utiliser comme exemple la génération d'un pseudopotentiel séparable conservant la norme pour l'atome de cobalt. Les figures seront toutes générées grâce au code FHI98PP, mais il faut mentionner qu'il existe plusieurs codes permettant de générer des pseudopotentiels, dont OPIUM, etc... . Je laisse aux soins du lecteur de se familiariser avec ces codes, car de nombreux manuels existent pour ceux-ci. Je ne vais donc jamais faire référence aux variables ou autres détails relatifs à un code.

La première étape dans la génération d'un pseudopotentiel *ab initio* est de réaliser un calcul tout électron avec la fonctionnelle que l'on souhaite utiliser, c'est-à-dire que l'on calcule explicitement avec l'équation de Kohn-Sham les fonctions d'onde atomiques et leurs valeurs propres associées pour tous les électrons, sans faire d'approximation supplémentaire. Ce calcul ne demande pas beaucoup de temps de calculs sur les ordinateurs contemporains, car on traite le système le plus simple : un atome isolé. Donc, on n'utilise pas des ondes planes, mais directement la forme donnée par l'équation 1.78, ce qui fait converger le calcul beaucoup plus rapidement.

Ce calcul forme la base sur laquelle on va construire notre pseudopotentiel et aussi la référence à laquelle on va comparer les résultats obtenus pour le pseudo-atome. Il est important de remarquer que l'on ne va jamais comparer ces résultats avec l'expérience, car alors notre pseudopotentiel ne serait plus *ab initio*. On vise plutôt à reproduire le comportement de la théorie, ainsi pour améliorer les résultats il faut améliorer notre connaissance de la physique sous-jacente et ainsi améliorer la théorie. Par exemple, si on décide de faire un pseudopotentiel pour l'atome d'hydrogène utilisant la LDA comme fonctionnelle, on va essayer de reproduire une énergie orbitale de -0.44567 Ha correspondant au résultat de la DFT-LDA et non pas -0.5 Ha correspondant à la valeur réelle. On garantit alors que notre pseudopotentiel est complètement théorique, aucun résultat empirique ne fut utilisé.

On peut choisir d'incorporer les effets relativistes dans ce calcul. Au lieu d'utiliser l'équation de Dirac qui nécessite des quadrvecteurs et des spineurs, on utilise simplement une version relativiste de l'équation de Schrödinger. Cette équation permet de relier la masse et la vitesse et possède tous les termes correctifs, comme le couplage spin-orbite. On peut alors transformer cette équation pour l'exprimer dans une forme équivalente à l'équation de Kohn-Sham habituelle. Des fonctionnelles d'échange et de corrélations relativistes sont aussi disponibles pour ce genre de calcul. Il faut noter que ce traitement relativiste n'est important que dans les régions du cœur des éléments les plus lourds, commençant à se faire important surtout vers la troisième ou quatrième rangée du tableau périodique. Le résultat sera alors des états électroniques corrigés par les effets relativistes. À partir de ces états tout électron, on construira notre pseudopotentiel pour que la solution de l'équation de Kohn-Sham non-relativiste utilisant ce pseudopotentiel reproduit les effets relativistes dans les propriétés de diffusion.

Comme on l'a mentionné, les effets relativistes sont surtout importants dans les éléments les plus lourds et possédant des couches d'électrons *d* ou *f* dans leur cœur. Ces couches sont fortement modifiées par ces effets, ce qui peut avoir des conséquences sur les énergies de liaison, les propriétés magnétiques et même sur la structure. On peut fabriquer des pseudopotentiels pour étudier l'effet du couplage spin-orbite sur la structure de bande de notre système.

Il faut maintenant réaliser la première approximation et choisir les états de valence que l'on va considérer dans notre calcul. Ce choix va beaucoup influencer la qualité et la validité de notre pseudopotentiel. Il faut donc montrer beaucoup de discernement dans notre jugement. Généralement, on veut limiter le nombre d'électrons de valence dans un pseudopotentiel car selon l'équation II.13 et II.14 le nombre d'opérations et de mémoire augmentent avec le nombre de bande. Or, chaque bande représente deux électrons de valence. Ainsi, même si incorporer des électrons supplémentaires dans notre pseudopotentiel n'augmente pas l'énergie cinétique de coupure de notre base, cela augmente les ressources nécessaires. D'un autre côté, si on n'incorpore pas les électrons contribuant aux liaisons et à la formation des bandes importantes dans nos structures, on va rater complètement les effets que l'on souhaite étudier. Il faut ainsi choisir judicieusement les états à incorporer dans les électrons de valence.

On peut se guider sur les valeurs propres calculées dans la section tout électron. En général, la transition entre les électrons de coeur et les électrons de valence est facile à déterminer, car elle se caractérise par un accroissement subit de l'énergie. Par exemple, dans la génération de notre pseudopotentiel de cobalt, on a calculé les valeurs propres données dans la table 1.1. Les électrons $4s$ et $3d$ possèdent une énergie faiblement négative, alors que si on passe aux électrons $3p$ l'énergie devient beaucoup plus négative. Ceci indique clairement que les électrons de valence devraient se limiter aux deux derniers états. On peut d'habitude mettre dans le coeur tous les états qui possèdent des énergies supérieures à quelques hartrees. Par contre, il ne faut pas considérer ceci comme une loi absolue.

n	l	occupation	valeur propre (eV)	valeur propre (Ha)
1	0	2.00	-7576.7883	-278.4396
2	0	2.00	-897.0897	-32.9672
2	1	6.00	-769.4489	-28.2765
3	0	2.00	-101.8736	-3.7438
3	1	6.00	-65.5161	-2.4077
3	2	7.00	-8.4613	-0.3109
4	0	2.00	-5.6737	-0.2085

TAB. 1.1 – Tableau des valeurs propres de l'atome de cobalt pour un calcul LDA tout électron.

Pour être honnête, ce choix est loin d'être aussi facile. Il faut bien connaître les systèmes et les propriétés que l'on veut étudier. Parfois certains états pouvant sembler faire partie du coeur peuvent s'hybrider avec les états de valence dans certains matériaux. Par exemple, il faut mettre les états $3d$ et $4d$ dans les pseudopotentiels de Ga et In lorsque l'on veut considérer les matériaux GaN et InN. Dans ces matériaux, les états d interagissent avec les états $2s$ de l'atome d'azote. De même, il faut toujours incorporer les électrons d dans les métaux de transition. Il est aussi intéressant à savoir qu'il faut souvent incorporer les états $3d$ dans le pseudopotentiel du calcium. Par contre, en général on ne connaît pas toujours les propriétés des matériaux que l'on veut étudier. Dans ce cas, il est toujours suggéré de générer plusieurs pseudopotentiels, avec plusieurs choix de valence et plusieurs configurations. Ainsi, on peut trouver le pseudopotentiel reproduisant de plus près les valeurs expérimentales pour les matériaux considérés. Attention, notre pseudopotentiel demeure *ab initio* car on le génère pour reproduire les propriétés atomiques prédites par la théorie pour une certaine configuration. Ce que l'on cherche c'est la configuration la plus semblable à l'expérience.

Une petite note, il faut s'efforcer de rester consistant avec ses choix lorsque l'on veut appliquer nos pseudopotentiels sur des systèmes possédant des éléments différents. Si l'on décide que les électrons d du gallium sont suffisamment liés pour ne pas être considérés dans les électrons de valence, car ils possèdent une énergie propre de -19eV , il faudra s'assurer que l'on fait de même avec tous les électrons possédant -19 eV ou plus dans les autres pseudopotentiels. Il faut se souvenir que l'énergie cinétique de coupure de la base que l'on va devoir utiliser est déterminé par le pseudopotentiel le plus localisé. Ainsi, si on incorporait des électrons plus liés dans un autre pseudopotentiel, on payerait le même coût en terme de nombre d'éléments dans notre base si on avait incorporé les électrons d dans le gallium. La seule différence, on aura maintenant 5 bandes de plus à traiter, ce qui n'est pas très significatif face à l'accroissement de la base.

Maintenant que l'on a choisi nos électrons de valence, il faut déterminer la transformation qui permettra de générer les pseudo-fonctions à partir de leurs fonctions d'onde. Plusieurs formalismes ont été élaborés pour faire ceci en respectant les

conditions données par Hamann, Schlüter et Chiang. Les plus populaires sont les formalismes de Trouiller-Martins^[3] et de Hamann^[19] et ils risquent d'être à la base des pseudopotentiels utilisés (ou générés) par les lecteurs. Je vais donc brièvement discuter de ces deux techniques pour souligner les points importants de chacune. J'espère que ceci permettra au lecteur de mieux comprendre leur pseudopotentiel ou leur programme de génération favori.

L'approche de Trouiller-Martins utilise probablement la transformation la plus simple que l'on peut imaginer. Sans se briser la tête, on remplace la fonction radiale des fonctions d'onde tout électron par la pseudo-fonction radiale :

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & \text{si } r \geq r_{c,l} \\ r^l e^{P(r)} & \text{si } r \leq r_{c,l} . \end{cases} \quad (1.106)$$

Elle est construite explicitement pour que la pseudo-fonction d'onde se superpose à la fonction d'onde véritable à l'extérieur du rayon de coupure. De même, la pseudo-fonction d'onde à l'intérieur de ce rayon ne possède pas de noeud. On choisit la dépendance en r^l car celle-ci permet au pseudopotentiel défini en inversant l'équation de Schrödinger, voir l'équation 1.110, de ne pas diverger à l'origine si la dérivée de la fonction $P(r)$ tend vers zéro plus rapidement que r . La fonction $P(r)$ correspond à un polynôme de degré six en r^2 :

$$P(r) = c_0 + c_1 r^2 + c_2 r^4 + c_3 r^6 + c_4 r^8 + c_5 r^{10} + c_6 r^{12} . \quad (1.107)$$

Les coefficients de ce polynôme sont déterminés en imposant la conservation de la charge, la continuité de la fonction et de ses quatre premières dérivées et en imposant que la courbure du potentiel obtenu soit nulle à l'origine : $V_{l,ecrante}''(0) = 0$, où les primes correspondent à des dérivées selon r . La deuxième condition semble un peu extrême, mais elle assure la continuité du potentiel et de ses deux premières dérivées, car celui-ci est déterminé par l'équation de Schrödinger qui correspond à une équation différentielle du deuxième ordre par rapport à la fonction d'onde.

Enfin, la dernière condition est imposée pour que le pseudopotentiel généré soit le plus lisse possible. Ceci est raisonnable, car si le pseudopotentiel est trop creux, sa courbure sera positive à l'origine, alors que si au contraire il est trop prononcé sa courbure sera négative. Le pseudopotentiel le plus lisse possède donc une courbure presque nulle à l'origine. Cette situation est illustrée dans la figure

1.3. La transformation de Trouiller-Martins est alors terminée, nos pseudo-fonctions d'onde sont définies et prêtes à servir pour générer notre pseudopotentiel.

De son côté, l'approche développée par Hamann est un peu plus compliquée, car il essaie de généraliser notre transformation à des énergies ϵ_l arbitraires, c'est-à-dire qui ne correspondent pas nécessairement à des valeurs propres de notre système atomique.

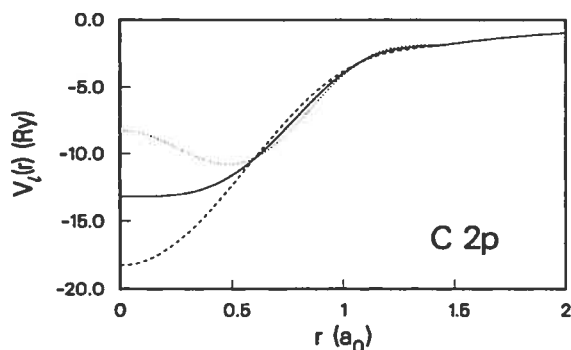


FIG. 1.3 – Trois pseudopotentiels p de l'atome de carbone. Le pseudopotentiel possédant une courbure nulle près de l'origine correspond effectivement au plus lisse. Cette figure est tirée de l'article de Trouiller-Martins^[3].

à l'origine divergent généralement à l'infini. On peut illustrer ceci en considérant l'atome d'hydrogène. Dans ce cas, les niveaux d'énergie quantifiés sont trouvés en tronquant la solution de l'équation radiale à un polynôme d'ordre n' . Pour retrouver une distribution continue des énergies, permettant de définir des énergies arbitraires, il faut simplement ne pas tronquer la solution de l'équation radiale. Elle correspond donc à un polynôme dont l'ordre est infini, ce qui diverge lorsque r tend vers l'infini. Ces fonctions ne semblent pas très adaptées pour décrire la distribution des électrons dans un atome. Leurs normes ne sont même pas définies. Par contre, dans un cristal, ces fonctions divergentes sont "capturées" par le potentiel des atomes avoisinants. Ceci signifie que ces fonctions peuvent représenter la queue des orbitales de valence qui est localisée sur les autres atomes. Dans ce contexte, on peut définir des conditions assurant que pour leurs propriétés de diffusion soient correctes et que leurs normes correspondent bien à la charge de ces queues.

Comme on l'a mentionné précédemment, parfois on doit incorporer des états inoccupés dans notre pseudopotentiel pour bien décrire les interactions dans notre système, comme dans le cas des électrons d du calcium. Or, souvent ces états ne sont pas liés à l'intérieur de la DFT. Les fonctions d'onde atomique correspondant à des énergies arbitraires, dans l'intervalle d'énergie des électrons de valence, qui sont régulières

Sa transformation généralisée commence en définissant une fonction permettant d'imposer le rayon de coupure à l'intérieur de son pseudopotentiel. Cette fonction est choisie simplement comme étant une exponentielle :

$$f(r/r_{c,l}) = e^{-\left(\frac{r}{r_{c,l}}\right)^\lambda} . \quad (1.108)$$

où l'exposant est un paramètre que l'on peut ajuster. En général, $\lambda = 3.5$ est un choix efficace. La prochaine étape consiste à définir un pseudopotentiel intermédiaire, $V_{1,l}^{ps}(r)$, à partir du potentiel déterminé dans le calcul tout électron, que l'on nomme simplement $V(r)$.

$$V_{1,l}^{ps}(r) = [1 - f(r/r_{c,l})]V(r) + c_l f(r/r_{c,l}) \quad (1.109)$$

Ce potentiel converge vers le potentiel exact pour $r > r_{c,l}$, ce qui garantit que les fonctions d'onde engendrées à partir de l'équation de Schrödinger utilisant ce potentiel seront identiques aux fonctions d'onde tout électron dans cette région. Si on traitait des états liés, on utiliserait le paramètre c_l pour imposer que les valeurs propres trouvées avec ce potentiel correspondent bien aux valeurs propres tout électron. Par contre, dans le formalisme généralisé, il est suffisant d'utiliser ce paramètre pour assurer la continuité de notre pseudo-fonction d'onde et de sa première dérivée. Pour les détails mathématiques nécessaires pour réaliser ceci, je réfère le lecteur à l'article de Hamann ^[19]. Il faut seulement mentionner que sa technique peut être utilisée pour générer des pseudopotentiels de types Troullier-Martins pour des états non-liés. On s'assure ensuite que nos pseudo-fonctions d'onde sont bien normalisées. Ceci termine la transformation définie par Hamann. Je la considère plus compliquée, car elle fait appel à des concepts plus difficiles d'états non-liés ou correspondant à des énergies arbitraires. On explorera un peu plus ces concepts plus tard dans notre discussion.

Les deux approches, bien qu'elles soient très différentes, dépendent du rayon de coupure $r_{c,l}$ après lequel la pseudo-fonction d'onde doit se superposer à la fonction d'onde réelle. Dans l'approche de Hamann, la pseudo-fonction d'onde tend exponentiellement vers la véritable fonction d'onde à partir du rayon de coupure que l'on définit. Dans ce cas, la superposition véritable se retrouve à $R_l \sim 2.5r_{c,l}$. L'approche de Troullier-Martins, quant à elle, fait correspondre les deux fonctions

exactement à $r_{c,l}$ par construction. Ceci signifie que l'on doit généralement choisir des rayons de coupure plus petits lorsque l'on utilise l'approche de Hamann. Ainsi, l'approche de Troullier-Martins donne en général des pseudopotentiels plus lisses pour les états $2p$ des éléments de la première rangée et pour les états $3, 4, 5d$ des métaux de transition. Pour les autres éléments, les deux approches donnent sensiblement la même chose.

De façon générale, $r_{c,l}$ doit être inférieur au rayon du maximum extérieur de la fonction d'onde que l'on veut transformer, ce qui assure une bonne description de ce maximum dans notre pseudo-fonction d'onde. Il faut se souvenir que plus le rayon de coupure est petit, plus notre pseudopotentiel sera précis et transférable. Par contre, plus le rayon de coupure est petit, plus il faudra d'éléments dans une base d'ondes planes pour converger ses propriétés. Il faut ainsi faire un compromis entre la qualité du pseudopotentiel et la rapidité du calcul qui va l'utiliser. Il faut remarquer que $r_{c,l}$ ne peut pas être diminuer d'avantage que le premier noeud de la fonction d'onde tout électron que l'on rencontre, car on insiste que notre pseudo-fonction ne possède pas de noeud. Il existe donc un intervalle à l'intérieur duquel on peut varier le rayon de coupure. Cet intervalle est déterminé par le rayon du dernier noeud de la fonction d'onde et de son maximum le plus extérieur.

Dans le cas des états non-liés ou d'énergie arbitraire, nos fonctions d'onde divergent. Le rayon du maximum le plus extérieur de la fonction n'a aucun sens dans ce cas. Lorsque l'on traite ce genre de fonction, il faut simplement s'assurer que $r_{c,l}$ soit plus grand que le rayon du maximum extérieur de la fonction d'onde des électrons de coeur de même l . En général, prendre 2 ou 3 fois le rayon de ce maximum donne de très bons résultats. Si cette valeur est inférieure au rayon de coupure des états liés présents dans notre pseudopotentiel, on peut simplement prendre le rayon de ces états. En effet, localiser plus les états non-liés ne fait aucun sens, puisque cela mène à un pseudopotentiel moins lisse. Pour ces états, on ne voit aucune raison physique d'imposer un maximum au rayon de coupure. Par contre, il y a un problème numérique si l'on choisit $r_{c,l}$ beaucoup trop grand. La fonction d'onde tend à osciller lorsque r est grand. Ainsi, s'il y a un noeud entre $r_{c,l}$ et R_l on rencontrera des problèmes lorsque l'on voudra inverser l'équation de Schrödinger

pour générer notre pseudopotentiel. Il faut voir que les deux contraintes limitent la gamme d'énergie sur laquelle on peut générer des pseudopotentiels, les énergies trop positives rencontreront inévitablement un problème. Pour les états non-liés, il faut donc choisir l'énergie à laquelle on veut calculer nos pseudopotentiels. Un choix judicieux consiste à choisir cette énergie dans l'intervalle correspondant à la formation des bandes ou des orbitales moléculaires des électrons de valences. Pour ne pas se casser la tête, on peut d'habitude prendre l'énergie de l'état occupé le plus haut.

Continuons notre exemple de l'atome de cobalt pour fixer les idées. À priori, on ignore la position des maxima et des noeuds de nos fonctions d'onde. Il est alors très utile de tracer les parties radiales de ces fonctions d'onde, $u_l(r) = rR_l(r)$, après le calcul tout électron, ce que j'ai fait dans la figure 1.4. On a déjà décidé que ce sera seulement les électrons $4s$ et $3d$ qui seront des états de valence dans notre pseudopotentiel. Il faut ainsi choisir pour chacune de leur fonction d'onde un rayon de coupure. Dans le cas des électrons $4s$, on voit que le maximum le plus externe se situe à 2.3 bohrs alors que son noeud le plus externe est à 0.96 bohr. On vient de définir l'intervalle de distance possible pour notre rayon de coupure. En se souvenant que de petits $r_{c,l}$ nécessitent beaucoup d'ondes planes, on choisit $r_{c,4s} = 2.1$ bohrs. Quant à elle, la fonction d'onde des électrons $3d$ atteint son maximum à seulement 0.65 bohr. Prendre un rayon plus faible dans ce cas mènera à un pseudopotentiel pas très pratique, il sera trop localisé. Si on a raison de croire que les électrons $3d$ non pas une très grande importance, par exemple si on pense que seulement l'énergie électrostatique associée à une déformation légère de cette orbitale jouera un rôle dans notre composé, on peut prendre un rayon de coupure plus grand que le maximum. Dans ce cas on le fixe à la même valeur que le rayon de coupure des orbitales $4s$, pour ne pas augmenter la localisation de notre pseudopotentiel pour ces orbitales. On place donc notre rayon de coupure $r_{c,3d} = 2.1$ bohrs lui-aussi.

La qualité de la pseudo-fonction associée aux électrons $3d$ ne sera pas très bonne. On voit sur la figure 1.5 que le maximum de la pseudo-fonction $3d$ s'est déplacé vers l'extérieur et à augmenter en volume. On a changé énormément les propriétés de ces électrons, ils se situent maintenant un peu plus loin du noyau et un peu plus près des

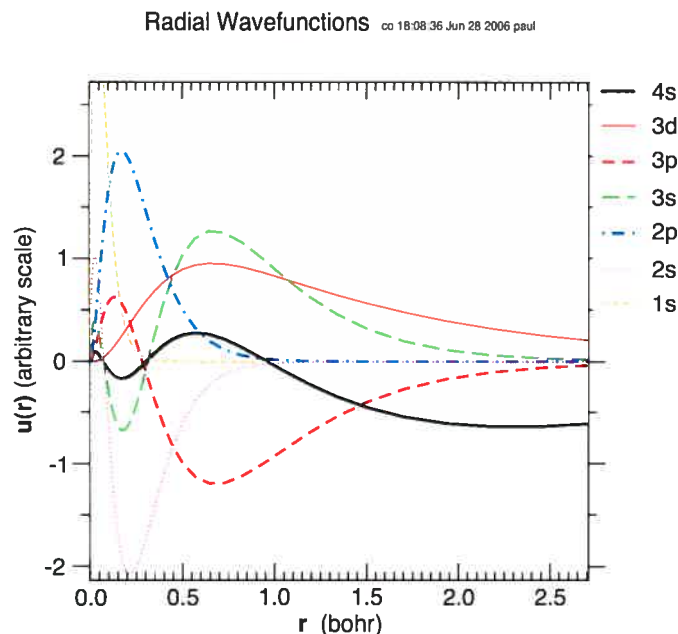


FIG. 1.4 – Parties radiales des fonctions tout électron pour l'atome de cobalt.

électrons 4s. On risque d'avoir plus d'interaction entre ceux-ci, ce qui peut mener à des résultats non-physiques. Il faudra utiliser ce pseudopotentiel avec beaucoup de discernement, pour ne pas se laisser berner par des erreurs potentielles. Par contre, on voit grâce à l'orbitale 4s que notre recette est très efficace pour conserver les propriétés électroniques de nos états.

Pour terminer notre exemple, on peut souhaiter ajouter un état p non-occupé dans l'éventualité que cette orbitale interagisse avec celles de d'autres atomes. Il faut vérifier la position du maximum de la fonction de coeur de même nature. Dans notre cas, c'est l'orbitale 3p qui a son extremum à 0.7 bohr. Son rayon de coupure doit être au moins supérieur au double ou au triple sans pour autant aller trop loin, on choisit alors $r_{c,4p} = 2.3$ bohrs. Il faut aussi déterminer l'énergie à laquelle on veut calculer cette pseudo-fonction d'onde. Pour l'instant on ne sait pas vraiment à quelle énergie elle serait la plus propice, on prend donc l'énergie propre de l'état de valence le plus haut, soit l'énergie des électrons 4s qui est de -5,67 eV. On ajustera cette valeur un peu plus tard, lorsqu'on aura tracé les dérivées logarithmiques. On pourra alors voir où se trouve la résonance la plus proche et ajuster notre énergie pour bien décrire la courbe. On remarque sur la figure 1.5 que cette fonction d'onde

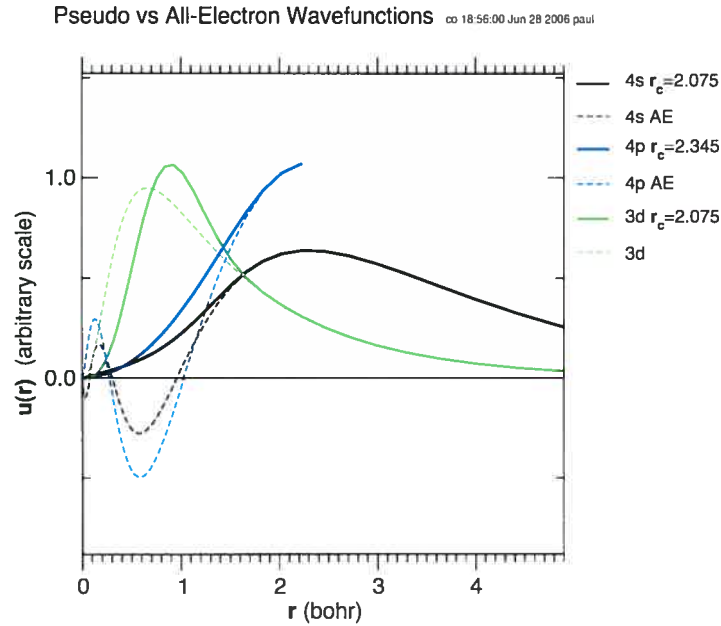


FIG. 1.5 – Parties radiales des fonctions tout électron $3d$, $4s$ et $4p$ pour l'atome de cobalt, ainsi que leur pseudo-fonctions associées.

diverge effectivement comme on l'avait mentionner précédemment.

Les pseudo-fonctions d'onde étant définies, on peut générer le pseudopotentiel correspondant à la somme du potentiel coulombien écranté provenant du coeur de notre atome et le potentiel provenant des électrons de valence. On nomme ce potentiel $V_l^{ps,ecrante}$. Le théorème de Hohenberg et Kohn garanti qu'il est uniquement déterminé par les pseudo-fonctions et leur énergie grâce à l'équation de Schrödinger. En inversant celle-ci, on trouve que notre pseudopotentiel s'écrit :

$$V_l^{ps,ecrante}(r) = \epsilon_l^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} rR_l^{ps}(r). \quad (1.110)$$

Il n'a pas grand-chose à mentionner sur cette étape, car elle est faite automatiquement dans tous les codes. L'utilisateur n'a souvent même pas conscience de cette étape. Le seul fait intéressant est que cette équation n'est valide que pour les pseudo-fonctions d'onde car elles ne possèdent pas de noeud. Ainsi, le dénominateur du troisième terme ne s'annule jamais, sauf bien sure à $r = 0$. Par contre, à ce point le numérateur s'annule, avec la même dépendance radiale, ce qui permet au rapport de converger vers une valeur finie. Quant au deuxième terme, comme on l'a mentionné précédemment, il est annulé par le troisième terme grâce à la forme de la pseudo-fonction d'onde. Dans certain cas, si on choisit des rayons de coupure

mal adaptés, les pseudo-fonctions d'onde posséderont des noeuds ce qui générera une erreur à cette étape.

Le pseudopotentiel généré par cette technique contient explicitement des contributions provenant des électrons de valence. Si l'on inspecte l'équation 1.21, on réalise que le potentiel des électrons de valence y apparaît explicitement sous la forme du potentiel de Hartree et de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation. Il faut garder ces quantités à l'extérieur du pseudopotentiel, car les orbitales des électrons de valence vont se modifier pour former les orbitales moléculaires ou cristalline. La distribution des électrons de valence se modifiera énormément et il faudra calculer ces composantes du potentiel à chaque étape de notre résolution de l'équation de Kohn-Sham dans la molécule ou la cristal. Or, le pseudopotentiel est une quantité statique qui ne se modifie pas à chaque étape du calcul. Il est donc inadéquat d'y incorporer ces contributions qui sont appelées à changer. Il faut donc les retirer du pseudopotentiel précédent. Ce processus s'appelle le dé-écranage ("unscreening") du pseudopotentiel, car il correspond à la suppression de l'écranage produit par les électrons de valence. La procédure est simple, on soustrait simplement le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation qui correspond à la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation.

$$V_l^{ps}(r) = V_l^{ps, \text{écranage}}(r) - V^H[n_0^{ps}(r)] - V^{xc}[n_0^{ps}(r)] \quad (1.111)$$

Dans l'équation précédente, $n_0^{ps}(r)$ correspond à la densité électronique de valence calculée à partir des pseudo-fonctions d'onde, comme dans l'équation 1.16. Cette procédure reflète la philosophie de l'approximation du coeur gelé car on ne retire pas l'écranage provenant du coeur. La contribution de ces électrons est complètement comprise dans le pseudopotentiel ce qui implique que c'est une contribution statique. Leur écranage ne peut être modifié pendant le calcul DFT ce qui signifie que ces états ne peuvent pas être modifiés. C'est l'essence même de l'approximation du coeur gelé. L'énergie totale du système s'écrit alors seulement en fonction de la densité des électrons de valence :

$$E_{tot} = \sum_i f_i \langle \Psi_i^{val} | \hat{T}_s + V^{ps} | \Psi_i^{val} \rangle + E^H[n^{val}] + E^{xc}[n^{val}], \quad (1.112)$$

où f_i dénote seulement l'occupation de l'orbitale et n^{val} est la densité des électrons de valence. On voit que seulement l'énergie d'échange-corrélation entre les électrons de valence est explicitement calculée dans cette équation. L'échange et la corrélation entre les états de coeur et de valence sont fixés à sa valeur dans l'atome

isolé. La plupart du temps, cette contribution est extrêmement faible. Mais dans certaines situations, cette contribution à l'énergie peut être assez importante pour que sa variation ait de gros effets sur notre calcul. Pour que cette contribution soit importante, il faut que les états de coeur possèdent des queues chevauchant les états de valences. Plus le chevauchement sera important et plus l'interaction d'échange et de corrélation entre les électrons de coeur et de valence sera importante, comme on peut le voir dans l'équation de Hartree-Fock.

Pour incorporer cette interaction de façon formelle dans notre formalisme, il faut remplacer l'énergie d'échange-corrélation de l'équation 1.111 par le terme, $V^{xc}[n_0^{ps}(r) + n_0^{core}(r)]$, comprenant la densité du coeur. L'énergie totale dépendra maintenant d'un terme équivalent :

$$E_{tot} = \sum_i f_i \langle \Psi_i^{val} | \bar{T}_s + V^{ps} | \Psi_i^{val} \rangle + E^H[n^{val}] + E^{xc}[n^{val} + n_0^{core}]. \quad (1.113)$$

Il faut remarquer que la densité du coeur apparaissant dans ce calcul ne se modifie pas durant le calcul. Après tout, on ne veut pas incorporer le coeur dans notre calcul car cela consisterait à revenir à la case départ. On utilisera toujours la même densité pour le coeur, mais la densité des électrons de valence pourra se modifier, ce qui fera varier leur chevauchement. L'énergie d'échange et corrélation se modifiera alors avec le milieu, rendant notre calcul beaucoup plus précis. Que la densité du coeur ne se modifie pas n'apporte presque pas d'erreur, car comme on l'a mentionnée lorsqu'on a discuté de l'approximation du coeur gelé, ces états sont trop fortement liés pour être modifiés sensiblement. Les pseudopotentiels générés pour incorporer cet effet sont dits posséder une correction non-linéaire provenant des états de coeur ("non-linear core correction").

Dans la discussion précédente, on a mentionné que seulement le chevauchement entre les états de coeur et les états de valence est important dans cette correction. Ainsi, on peut utiliser seulement la partie extérieure du coeur pour décrire cette interaction. Encore mieux, les fonctions d'onde ne sont pas nécessaires car l'énergie d'échange et corrélation ne dépend que de la densité qui est beaucoup plus simple. On peut alors imaginer se créer une pseudo-densité de coeur, tout comme on a créé nos pseudo-fonctions d'onde. Ceci fut suggéré par Louie, Froyen et Cohen ^[20] qui

on écrit la pseudo-densité de coeur :

$$n_0^{coeur}(r) = \begin{cases} n_0^{coeur.AE}(r) & \text{si } r \geq r_{nlc} \\ c_0 + \sum_{i=3}^6 c_i r^i & \text{si } r \leq r_{nlc} , \end{cases} \quad (1.114)$$

où l'on définit le rayon de coupure de la densité du coeur r_{nlc} et l'on choisit les coefficients pour que la densité et ses trois premières dérivées soient continues et pour que la dérivée et la courbure de la densité soit nulle à l'origine. L'important est de bien d'écrire la région du chevauchement, donc on doit choisir le rayon de coupure de la charge de coeur un peu inférieur au rayon où la charge du coeur devient égale à la charge de valence. Cette pseudo-densité du coeur est explicitement sauvegardée à la fin du pseudopotentiel et elle est lue à chaque évaluation de l'énergie totale.

Il reste maintenant à déterminer les cas où une correction est nécessaire. De façon générale, l'importance de cette correction croît lorsque l'on se dirige vers la gauche du tableau périodique et que le numéro atomique croît. Elle est très importante dans les alcalins car ils ne possèdent pas beaucoup d'électrons de valence situés près des couches pleines qui précèdent. De même, dans les métaux de transition elle est souvent nécessaire, car les électrons d sont situés très près des électrons p du coeur, comme on le voit très bien dans la figure 1.4. Il est aussi important dans les éléments comprenant des états de coeur possédant de grandes queues, comme le Zn, le Cd ou le Hg. Il est aussi très important lorsqu'on s'intéresse à des propriétés dépendant explicitement du spin. Par contre, la meilleure indication reste de tracer les densités électroniques tout électron et de vérifier que le chevauchement est négligeable.

Pour illustrer ce nouveau concept, revenons à notre exemple. On peut s'inquiéter que notre pseudopotentiel de cobalt nécessite une correction non-linéaire provenant des états de coeur, car il possède dans ses électrons de valence des électrons d . Pour s'en assurer, on trace les densités tout électron sur la figure 1.6. On voit qu'il y a effectivement un grand chevauchement entre les deux densités, ce qui suggère d'incorporer une correction. On trouve que les deux densités s'égalent à un rayon de 0.93 bohr ce qui indique que l'on doit prendre un rayon de coupure d'environ 0.9 bohr. On voit dans la figure 1.7 qu'avec ce rayon de coupure on traite de façon

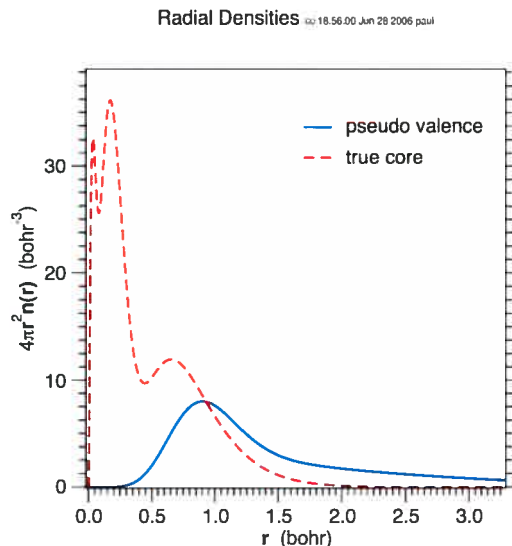


FIG. 1.6 – Densité électronique du coeur pour l’atome de cobalt. Cette densité est tirée du calcul initial tout électron. On voit aussi sur la figure la densité associée aux pseudo-fonctions d’onde des électrons de valence. Il est apparent qu’il y a un grand chevauchement entre les densités, indiquant la nécessité d’incorporer une correction non-linéaire provenant des électrons de coeur.

adéquate le chevauchement entre nos deux densités.

C’était la dernière étape dans la génération d’un pseudopotentiel de type HSC, car on a renforcé la conservation de la norme et les autres critères tout au long de notre génération. Il ne reste maintenant qu’à utiliser la séparation de Kleinman-Bylander pour mettre notre pseudopotentiel dans sa forme non-locale, ce qui diminuera le nombre d’intégrales à évaluer. Pour cela, le choix le plus critique consiste à déterminer le potentiel que l’on désignera comme local. On a vu précédemment que dans ce formalisme, il est possible de produire des états "fantômes" qui sont des artefacts numériques indésirables. Ces artefacts proviennent de notre choix du potentiel local et de son rayon de coupure $r_{c,l}$ défini dans notre processus de génération. De façon pratique, on doit tronquer la somme de l’équation 1.100 à un certain moment angulaire maximal, l_{max} , ce qui signifie que notre potentiel non-local n’est pas complet. Pour minimiser l’erreur générée, le potentiel local doit reproduire les propriétés de diffusion associées aux moments angulaires les plus hauts, $l > l_{max}$. Le choix évident est alors de prendre $l_{loc} = l_{max}$, qui a l’avantage supplémentaire de diminuer le nombre de projecteurs nécessaires pour les moments les plus demandant. Pour les matériaux possédant des liens de type *sp*, comme le silicium et

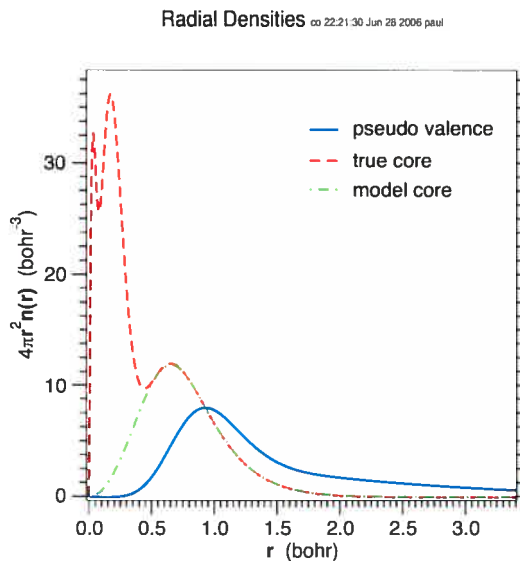


FIG. 1.7 – Densité électronique du coeur pour l’atome de cobalt. Cette densité est tirée du calcul initial tout électron. On voit aussi sur la figure la densité associée aux pseudo-fonctions d’onde des électrons de valence. Enfin, la pseudo-densité de coeur associée à un rayon de coupure de $r_{nlc} = 0.9$ est illustré. Le chevauchement est excellent si on considère seulement la pseudo-densité du coeur.

le diamant, il est préférable de prendre $l_{loc} = l_{max} = 2$. Une exception notable est le cas des métaux de transition qui nécessitent un potentiel local s pour assurer qu’aucun état ”fantôme” est présent. Ceci provient du fait que leurs potentiels d (provenant des états proches du coeur) sont plus creux que leurs potentiels s (situés plus dans les valences). Ainsi, si le potentiel d est choisi comme local, il va mener des états s en dessous des états de valence.

De façon générale, un potentiel local suffisamment répulsif empêche la formation d’états ”fantômes”. On rend le potentiel local de plus en plus répulsif en augmentant son rayon de coupure $r_{c,loc}$ ou en choisissant les s . Il est ainsi pas étonnant que dans le cas des métaux de transition le choix des orbitales s mène à un pseudopotentiel convenable. Par contre, dans ce cas, le potentiel local ne reproduit pas bien les propriétés de diffusion des moments angulaires plus élevés. Il faut donc utiliser ce truc lorsque les méthodes habituelles, présentées un peu plus loin, ne fonctionnent pas, e.g. comme dans le cas des métaux de transition.

Il devient alors important de tester rigoureusement tous les pseudopotentiels séparables que l’on va générer. La plupart des codes réalisent automatiquement le test de Gonze et al. ^[18] qui donne immédiatement une information sur les états

"fantômes". On obtient donc l'énergie de Kleinman-Bylander et les niveaux d'énergies pertinents aux critères présentés dans la section précédente. Ces critères sont appliqués et indiquent la présence ou l'éventuelle absence d'états "fantômes". Il faut demeurer prudent et parfois même sceptique. Premièrement, il faut être prudent car le test de Gonze et al. n'indique que la présence des états "fantômes" sous les niveaux d'énergie de la référence et n'indique pas ceux qui sont supérieur. Il va falloir trouver une autre façon de tester cette région d'énergie. Il faut aussi demeurer sceptique lorsque l'hamiltonien local ne possède pas d'états liés. Dans ce cas, le test sera satisfait de façon triviale. Dans ce cas aussi il va falloir se replier sur un deuxième critère pour juger de la qualité de notre pseudopotentiel.

Ce deuxième test correspond à visualiser les dérivées logarithmiques définies à l'équation 1.86 et à les comparer à celles provenant du calcul tout électron. On se souvient que ces dérivées logarithmiques sont la clé de voûte de la construction de notre formalisme, car leur conservation permet de s'assurer que les propriétés de diffusion sont eux aussi conservées. Il faut donc s'assurer que les deux courbes se superposent sur la plage d'énergie correspondant à la formation des liens et qu'il n'y a pas d'état "fantôme" sous les niveaux de valence. Les états liés correspondent à des résonances dans les dérivées logarithmiques qui sont facilement reconnaissables par leur divergence. Dans un premier lieu, on s'assure que le pseudopotentiel ne contient pas de résonance sans analogue dans la courbe tout électron, ce qui assure l'absence d'états "fantômes". Ensuite on s'intéresse seulement à la région d'énergie correspondant à la formation des liens et à la réorganisation des électrons de valence. En général, cette région se situe dans l'intervalle -1 Ha à 1 Ha . Dans cette gamme d'énergie, on s'assure que les deux courbes se superposent, ce qui assure que les propriétés électroniques sont parfaitement reproduites à ces énergies. Les courbes peuvent ensuite commencer à se différencier à des énergies supérieures sans que cela n'affecte notre calcul. Les électrons atteignent rarement de aussi hautes énergies.

Pour illustrer ces tests, revenons à notre exemple. On vient de générer un pseudopotentiel HSC pour le cobalt et l'on souhaite le rendre séparable. On sait que le cobalt est un métal de transition dont les électrons d sont importants. Selon notre discussion précédente, il faut choisir le potentiel s comme local. Après avoir

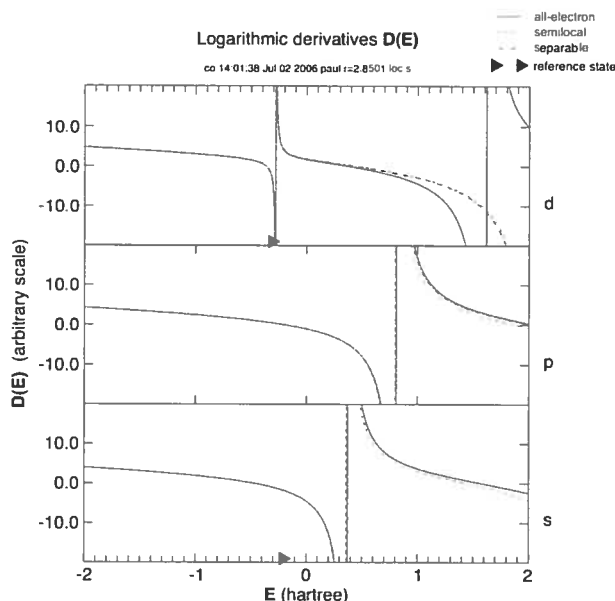


FIG. 1.8 – Dérivées logarithmiques des moments angulaires s , p et d du cobalt. Le pseudopotentiel utilise le potentiel s comme local et tous les autres paramètres sont définis tout au long du texte.

fait ce choix, le test de Gonze et al. indique aucun état "fantôme", mais seulement parce que l'hamiltonien local ne possède pas d'état lié. On devait si attendre car on a choisi un potentiel local très répulsif. Le test le plus important sera alors de vérifier les dérivées logarithmiques présentées dans la figure 1.8. Les dérivées logarithmiques de notre pseudopotentiel correspondent très bien avec les dérivées logarithmiques tout électron. Pour le moment angulaire d , on voit que l'état lié $3d$, représenté par la résonance à -0.31094 Ha, est bien reproduit par notre pseudopotentiel et qu'il ne possède pas d'état "fantôme" sous cette énergie. À plus haute énergie, la dérivée logarithmique d de notre pseudopotentiel commence à se dégrader. Par contre, elle commence à se différencier un peu avant 1 Ha, ce qui est acceptable pour les électrons d qui ne vont probablement pas atteindre cette énergie. Pour les autres moments angulaires, les dérivées logarithmiques sont excellentes sur toute la gamme d'énergie tracée. On prévoit donc que les propriétés de notre pseudopotentiel vont être satisfaisantes pour cette configuration atomique.

Il faut maintenant discuter l'élimination d'états "fantômes" de nos pseudopotentiels. De façon générale, ces états correspondent à l'annulation accidentelle du dénominateur de l'équation 1.100 qui est causée par la valeur de certains paramètres. Les paramètres intervenant dans un état "fantôme" associé à un moment

angulaire l sont : le choix du potentiel local, le rayon de coupure du moment angulaire fautif, l , ou le rayon de coupure du potentiel local. On commence généralement par modifier légèrement le rayon de coupure du moment angulaire fautif, ce qui est suffisant dans la plupart des cas pour corriger la situation sans modifier sérieusement la validité de notre pseudopotentiel. Si cela ne fonctionne pas, on commence à augmenter le rayon de coupure du potentiel local pour le rendre plus répulsif. Enfin, si rien de cela fonctionne, on change notre choix du potentiel local. En modifiant ces trois paramètres, on peut toujours générer un pseudopotentiel ne possédant pas d'état "fantôme".

Maintenant que l'on a testé les propriétés électroniques de notre pseudopotentiel à l'intérieur de la configuration de référence, on peut vérifier s'il se comporte de façon acceptable pour plusieurs configurations. Comme on l'a mentionné souvent auparavant, il faut s'assurer de la validité du pseudopotentiel pour les configurations susceptibles de jouer un rôle dans notre système. Pour cela, on doit refaire un calcul tout électron pour plusieurs configurations, pour retirer les valeurs propres et les énergies d'excitation de ces configurations. On définit l'énergie d'excitation d'une configuration atomique comme la différence entre l'énergie totale de cette configuration et le fondamental. Ensuite on utilise le pseudopotentiel que l'on a généré pour calculer ces valeurs propres et ces énergies d'excitation. On compare ensuite ces quantités pour s'assurer que notre pseudo-atome possède les mêmes caractéristiques que l'atome véritable. Il va nécessairement avoir des erreurs, mais si celles-ci sont suffisamment petites (disons quelques meV) on pourra en général appliquer notre pseudopotentiel à ces configurations. Un critère moins arbitraire consiste à comparer les différences d'énergies entre le calcul tout electron avec un coeur gelé et le pseudo-atome. Si les deux différences sont égales, le pseudopotentiel se comporte adéquatement, toute l'erreur provient de l'approximation du coeur gelé.

Lorsque le pseudopotentiel ne s'applique pas bien aux configurations de notre système, il faut changer la configuration de référence pour la rapprocher de celles présentes dans notre système. Parfois prendre une configuration ionisée comme référence permet d'augmenter la région de validité du pseudopotentiel produit. En règle général, il va falloir jouer avec les paramètres de nos pseudopotentiels, dont

	Configuration	Erreur valeurs propres (meV)		Erreur excitation (meV)	
		Coeur Gele	Pseudo Atome	Coeur Gelé	Pseudo Atome
fondamentale	3d ⁷ 4s ²	0	0	0	0
3d -> 4p	3d ⁶ 3s ² 4p ^{0,23}	-55,2	-45,8	5,71431	5,71431
	3d ⁶ 4s ¹ 4p ^{0,96}	-135,2	-75,3	28,57155	21,49669
	3d ⁶ 3s ² 4p ^{0,75}	-243,5	-78,6	74,55814	41,36072
	3d ⁶ 4s ² 4p ¹	-382,6	-46,6	151,83738	58,50365
3d -> 4p	3d ⁵ 3s ² 4p ^{2,25}	-555,2	28,4	267,48413	61,76897
	3d ⁵ 4s ¹ 4p ^{1,96}	-762,9	153,5	431,02224	40,8165
	3d ⁵ 3s ² 4p ^{1,75}	-1007,5	334,4	651,15923	-18,23137
	3d ⁵ 4s ² 4p ²	-1290,1	576,4	937,14684	-130,06858
4s -> 3d	3d ^{7,25} 4s ^{1,75}	38,4	51,3	6,25853	5,71431
	3d ^{7,50} 4s ^{1,50}	61,2	106,4	21,49669	24,4899
	3d ^{7,75} 4s ^{1,25}	70,7	157,8	42,44916	56,87099
	3d ⁸ 4s ¹	69,4	-104,9	66,39484	101,76914
1 ^e ionisation	3d ⁶ 3s ² 4s ²	-55,2	-45,8	5,71431	5,71431
	3d ⁶ 4s ²	-135,2	-75,3	28,57155	21,49669
	3d ⁶ 3s ² 4s ²	-243,5	78,6	74,55814	41,36072
	3d ⁶ 4s ²	-382,6	-46,6	151,83738	58,50365

FIG. 1.9 – Tableau représentant les erreurs engendrées lorsque l'on change de configuration. On a utilisé le fondamentale comme référence, ce qui explique les erreurs nuls pour cet état.

la configuration de référence, pour générer un pseudopotentiel satisfaisant pour nos systèmes.

Pour reprendre notre exemple du cobalt, on teste sa validité sur une grande gamme d'excitation et même d'ionisation. Les résultats sont résumés dans la figure 1.9 dans laquelle on voit les erreurs engendrées par les deux approximations. Si l'on compare les erreurs, on remarque que notre pseudopotentiel génère sensiblement les mêmes erreurs que l'approximation du coeur gelé. Notre pseudopotentiel commence à donner des résultats très erronés seulement dans le cas de l'excitation de deux électrons 3d dans l'orbitale 4p. Cette excitation est peu probable dans le système pour lequel j'ai généré ce pseudopotentiel : un polymère à base de cobaltocène. Un autre critère, qui est nécessaire pour les calculs dépendant du spin, est de comparer la différence d'énergie de polarisation associée à l'ajout du degré de liberté du spin. J'ai comparé cette différence d'énergie dans le cas du pseudopotentiel et j'ai trouvé : $\Delta E_{spin}^{AE} = 2.05225$ eV et $\Delta E_{spin}^{PS} = 2.113478$ eV. Ceci donne une différence de 61 meV et correspond à un accord excellent pour décrire les états polarisés du cobalt.

Enfin, une dernière étape est nécessaire avant d'utiliser nos pseudopotentiels dans des calculs réels. Cette étape consiste à vérifier directement la validité de notre pseudopotentiel en l'utilisant pour calculer les propriétés d'un (ou plusieurs) système de référence se situant chimiquement très près du système qui nous intéresse. On peut ainsi vérifier la convergence de notre pseudopotentiel dans les calculs DFT et observer le comportement de notre pseudopotentiel dans un système qui diffère de l'atome isolé. Il faut s'efforcer d'utiliser des systèmes pour lesquels les

propriétés sont connues avec la fonctionnelle que l'on utilise. Par contre, on peut comparer directement avec l'expérience en se souvenant des erreurs causées par nos fonctionnelles.

Dans le cas de notre pseudopotentiel LDA de l'atome de cobalt, on commence par le tester sur sa structure cristalline. Dans ce cas, le pseudopotentiel convergeait lorsque la base d'ondes planes possédait une énergie cinétique de coupure de 55 Ha. C'est un peu élevé pour un pseudopotentiel, mais c'est convenable lorsque l'on considère le degré de liberté du spin. Il génère des erreurs sur les longueurs de lien de l'ordre de 0.11%, ils étaient trop long, ce qui est franchement excellent. De plus, sa structure de bande reproduit bien les résultats obtenues précédemment avec des calculs du même type. La magnétisation totale, $3.2\mu_B$, est dans la même gamme que d'autres calculs théoriques. De même, on le teste sur la structure moléculaire du cobaltocène. De ce cas aussi les résultats sont tous en accord.

Voilà, on a traversé toutes les étapes de la génération d'un pseudopotentiel efficace pouvant être utilisé dans les calculs DFT à base d'ondes planes. J'espère que le lecteur se sent maintenant pleinement familier avec les concepts et les stratégies associées à cette technique puissante pour calculer les propriétés électroniques et structurales des matériaux. Grâce à leurs avantages multiples, les pseudopotentiels conservant la norme sont devenus le standard dans les calculs DFT utilisant une base d'ondes planes. Ils ont permis d'explorer des systèmes complexes et d'élucider de nombreux mystères de la physique de la matière condensée. Par contre, l'intelligence humaine ne cesse d'imaginer des structures de plus en plus optimisées pour l'exploitation industrielle, ce qui repousse les limites des calculs possibles. On explore des propriétés nécessitant beaucoup de précision, comme les interactions magnétiques, les propriétés spintroniques ou l'état supraconducteur sur des systèmes de plus en plus étendus. Pour mener à bien ces recherches, il faut continuer d'élaborer de nouveaux formalismes permettant de simplifier les calculs requis. Ainsi, on doit imaginer de nouvelles formes de pseudopotentiel qui nécessiteraient encore moins d'ondes planes pour converger leurs propriétés.

Ainsi, dans les deux prochaines sections, on va aborder deux formalismes permettant de s'attaquer aux systèmes complexes. Bien qu'ils furent élaborés, il y a

maintenant plus d'une dizaine d'années, ces deux formalismes vont probablement former la prochaine génération des calculs de pointe.

1.3.7 Les pseudopotentiels ultra-lisses de Vanderbilt

Les pseudopotentiels HSC ne permettent pas de simplifier le traitement des électrons de valence $2p$, $3d$ ou $4f$ car ces orbitales n'ont pas d'analogue dans les électrons de coeur de leurs éléments. Leurs fonctions d'onde associées ne possèdent donc pas de noeud et pas de variation dans la région du coeur. Par contre, le théorème d'annulation de Cohen et Heine démontre que ces fonctions d'onde ne bénéficient pas d'une réduction du potentiel provenant du noyau. Ces orbitales sont donc fortement localisées par le potentiel nucléaire, comme c'est le cas des électrons $3d$ dans la figure 1.5. Le nombre d'ondes planes nécessaires pour les décrire est donc très grand. Il serait avantageux de diminuer notre base en appliquant un formalisme pour générer un pseudopotentiel pour ces électrons. En inspectant le formalisme précédent, on remarque que l'on ne peut pas assouplir ces fonctions d'onde sans perdre de la précision, car le rayon de coupure doit être inférieur au rayon du maximum dans ce cas. Ainsi, dans nos calculs se seront les éléments possédant ces électrons dans leurs couches de valence qui seront limitant. Malheureusement, c'est le cas pour le carbone et l'oxygène qui sont parmi les éléments les plus communs dans les matériaux organiques.

Il faut noter que c'est aussi le cas pour le cobalt. Précédemment, on a choisi sans grande justification un rayon de coupure beaucoup plus grand que le maximum pour rendre notre pseudopotentiel plus lisse. En faisant cela, on a diminué la qualité de notre pseudopotentiel ; ce qui est reflété dans la modification de l'emplacement du maximum. Dans le cas du cobalt, ce n'est pas très important car ce sont les électrons $4s$ qui forment la majorité des interactions. On ne peut pas dire de même pour les électrons $2p$ du carbone. Pour solutionner ce problème, il faut élaborer un formalisme permettant de prendre des rayons de coupure plus grands que le maximum de la fonction d'onde tout électron sans générer d'erreur.

En 1990, Vanderbilt ^[4] démontra que l'on peut définir un pseudopotentiel remplissant ce but en relaxant la condition de la conservation de la norme. Il faudra

bien sure modifier la définition de l'énergie totale et de la densité pour corriger le manque d'électron encourue dans la région du coeur. Ceci vient modifier grandement les expressions utilisées dans la plupart des codes *ab initio* ce qui explique en partie l'inertie quant à l'application de cette méthode. Par contre, le formalisme de Vanderbilt incorpore de nouveaux concepts permettant de définir plusieurs projecteurs, pouvant être définis à des énergies arbitraires grâce à la technique de Hamann, pour décrire chaque moment angulaire. On peut donc améliorer les propriétés de diffusion de nos pseudopotentiels en ajoutant des projecteurs aux énergies où les dérivées logarithmiques commencent à se dégrader. Ces concepts seront réutilisés dans la formulation PAW de Blöchl, que l'on survolera dans la prochaine section.

Élaborons un peu le formalisme de Vanderbilt. On commence toujours par un calcul tout électron qui permet de trouver le potentiel complet, $V^{AE}(r)$ de notre configuration atomique. On doit ensuite définir le rayon de coupure du potentiel local r_c^{loc} . Un algorithme va générer automatiquement un potentiel local arbitraire qui sera soumis à la contrainte que celui-ci doit devenir égal au potentiel $V^{AE}(r)$ en dehors de ce rayon de coupure. Cette génération ressemble un peu au processus de Troullier-Martins en ce sens que l'on utilise plusieurs paramètres qui sont ajustés pour assurer la continuité du potentiel et ses dérivées au rayon de coupure. On doit aussi choisir un rayon de diagnostique R_d qui correspondra au rayon que l'on utilisera pour définir la norme de nos fonctions d'onde. Il ne faut pas oublier que dans la majorité des cas, correspondant aux énergies non égales aux valeurs propres de notre hamiltonien, la procédure de Hamann mène à des fonctions d'onde divergentes. Ainsi, le produit $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ne sera pas bien définie. On utilisera donc une méthode différente pour normaliser nos fonctions d'onde. On définit la quantité bien définie $\langle \Psi | \Psi \rangle_{R_d}$ qui correspond à l'intégrale de ces fonctions d'onde à l'intérieur de la sphère de rayon R_d . Il faut donc choisir le rayon de diagnostique assez grand pour que toutes les quantités transformées aient convergé à leurs véritables valeurs, e.g. celles trouvées dans le calcul tout électron.

Pour la prochaine étape, il faut choisir des énergies, ϵ_i , pour chaque moment angulaire l échantillonnant toute la gamme des états occupés dans le système que l'on souhaite modéliser. On peut choisir par exemple la gamme d'énergie correspondant

aux états occupés dans la forme cristalline de notre élément. Cet échantillonnage de l'énergie permettra d'assurer que les propriétés de diffusion seront satisfaisantes sur tout l'intervalle des énergies pertinentes à notre système. Normalement, un échantillonnage suffisant est atteint avec deux ou trois énergies. Avec ces énergies, on peut alors solutionner le système tout électron pour trouver les fonctions d'onde correspondantes, que l'on note Ψ_i^{AE} . Ensuite, on définit les rayons de coupure $r_{c,l}$ comme précédemment, sauf que cette fois-ci on n'est pas obligé de se limiter à la région sous le maximum le plus extérieur. On peut alors procéder à la construction des pseudo-fonctions d'onde en utilisant une technique ressemblant à celle de Trouiller-Martins. Dans ce cas, on ne se soucie que d'assurer la continuité de la fonction d'onde et de ses dérivées au rayon de coupure qui lui ait associé. On a donc besoin de moins de paramètre, car on laisse tomber la condition de la conservation de la norme. On note les pseudo-fonctions d'onde ainsi construites Ψ_i^{PS} .

Ceci mène à des pseudo-fonctions beaucoup plus lisses que celles générées dans le formalisme HSC, car le rayon de coupure est beaucoup plus grand. On peut visualiser ceci dans la figure 1.10. Il est par contre évident que la norme de nos pseudo-fonctions d'onde fut grandement modifiée pendant notre transformation. On calcule le changement de la norme :

$$Q_{i,j} = \langle \Psi_i^{AE} | \Psi_j^{AE} \rangle_{R_d} - \langle \Psi_i^{PS} | \Psi_j^{PS} \rangle_{R_d}. \quad (1.115)$$

Cette quantité sera utile plus tard, lorsque l'on voudra corriger le manque de charge dans la région du coeur dans la définition du potentiel non-local et de l'équation de Kohn-Sham.

On peut alors construire des fonctions qui sont localisées dans la région du coeur et qui serviront à construire les projecteurs utilisées dans la définition de notre potentiel non-local. On écrit ces fonctions grâce à :

$$| \chi_i \rangle = (\epsilon_i - T_s - V_{loc}) | \Psi_i^{PS} \rangle. \quad (1.116)$$

Ces fonctions sont effectivement nulles à l'extérieur de la région du coeur, car on a alors que $V_{loc} = V^{AE}$. Ces fonctions sont bien adaptées pour construire le potentiel non-local, puisque lui aussi est localisé à l'intérieur de la région du coeur. En changeant nos fonctions pour les états de coeur, on peut facilement retrouver le potentiel répulsif de Phillips-Kleinman. On calcule alors le chevauchement entre

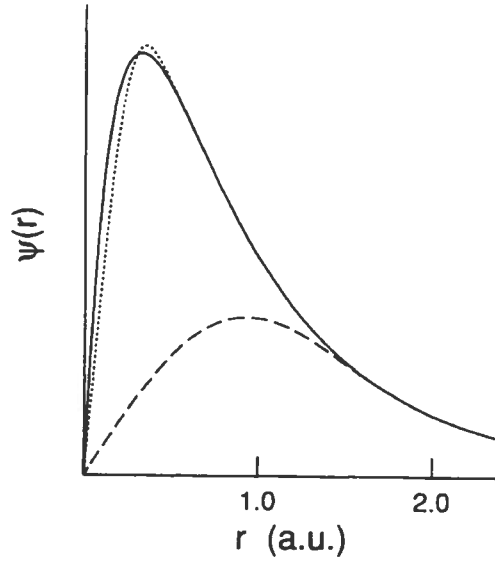


FIG. 1.10 – La ligne pleine représente la partie radiale de la fonction d'onde $2p$ de l'oxygène. La pseudo-fonction d'onde associée aux formalismes HSC est représentée par la ligne pointillée. Enfin, la pseudo-fonction d'onde correspondant au formalisme ultra-lisse de Vanderbilt est représentée par la ligne en trait. Cette figure est tirée de l'article de Vanderbilt [4]

les pseudo-fonctions d'onde et ces fonctions localisées dans le coeur :

$$B_{i,j} = \langle \Psi_i^{PS} | \chi_i \rangle . \quad (1.117)$$

On note au passage que ce produit est bien défini. On peut alors écrire nos projecteurs dans les moments angulaires de notre potentiel non-local :

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{j,i} |\chi_j\rangle , \quad (1.118)$$

ce qui permet d'écrire pour le potentiel non-local dans le formalisme de Vanderbilt :

$$V_{NL} = \sum_{i,j} D_{i,j} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (1.119)$$

où

$$D_{i,j} = B_{i,j} + \epsilon_j Q_{i,j} . \quad (1.120)$$

En observant l'équation 1.119, on remarque qu'elle ressemble énormément à l'équation 1.100 donnant le potentiel non-local dans la séparation de Kleinman-Bylander. Dans leur essence, les projecteurs représentent dans les deux cas un produit des fonctions d'onde avec un potentiel. Le dénominateur est le même pour ces deux équations, sauf qu'il est maintenant intégré dans les projecteurs et le

facteur $D_{i,j}$. La seule différence est contenue dans ce facteur, on additionne un terme correspondant à la correction nécessaire pour inclure les effets de la charge ayant disparue pendant notre transformation. On vérifie que ce potentiel non-local redonne le bon résultat en calculant :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^{PS} | V_{NL} | \Psi_j^{PS} \rangle &= \langle \Psi_i^{PS} | \left(\sum_{p,r} D_{i,j} | \beta_p \rangle \langle \beta_r | \right) | \Psi_j^{PS} \rangle \\ &= \sum_{p,r} (B_{p,r} + \epsilon_r Q_{p,r}) \langle \Psi_i^{PS} | \beta_p \rangle \langle \beta_r | \Psi_j^{PS} \rangle . \end{aligned}$$

Grâce aux équations 1.118 et 1.117, on évalue la valeur de l'intégrale :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^{PS} | \beta_p \rangle &= \sum_n (B^{-1})_{n,p} \langle \Psi_i^{PS} | \chi_n \rangle \\ &= \sum_n (B^{-1})_{n,p} B_{i,n} \\ &= \underbrace{\sum_n B_{i,n} (B^{-1})_{n,p}}_{\delta_{i,p}} . \end{aligned}$$

Dans la dernière équation, on a permuté les deux éléments de matrice, pour se rendre compte que notre sommation correspond à une étape du produit matricielle de la matrice B avec son inverse. En d'autre mot, notre intégrale correspond à un élément de la matrice identité, que l'on peut écrire sous la forme d'un delta de Kronecker. On peut alors remplacer ce résultat dans l'équation donnant la contribution à l'énergie de notre potentiel non-local :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^{PS} | V_{NL} | \Psi_j^{PS} \rangle &= \sum_{p,r} (B_{p,r} + \epsilon_r Q_{p,r}) \delta_{i,p} \delta_{r,j} \\ &= B_{i,j} + \epsilon_j Q_{i,j} \\ &= \langle \Psi_i^{PS} | \chi_j \rangle + \epsilon_j \left(\langle \Psi_i^{AE} | \Psi_j^{AE} \rangle_{R_d} - \langle \Psi_i^{PS} | \Psi_j^{PS} \rangle_{R_d} \right) \\ &= \epsilon_j \left(\langle \Psi_i^{PS} | \Psi_j^{PS} \rangle - \langle \Psi_i^{PS} | T_s - V_{loc} | \Psi_j^{PS} \rangle + \epsilon_j \left(\langle \Psi_i^{AE} | \Psi_j^{AE} \rangle_{R_d} - \langle \Psi_i^{PS} | \Psi_j^{PS} \rangle_{R_d} \right) \right) \\ &= \epsilon_j \left(\langle \Psi_i^{AE} | \Psi_j^{AE} \rangle_{R_d} + \langle \Psi_i^{PS} | \Psi_j^{PS} \rangle_{r>R_d} \right) - \langle \Psi_i^{PS} | (T_s - V_{loc}) | \Psi_j^{PS} \rangle . \end{aligned}$$

Cette dernière équation correspond au résultat recherché. On voit que pour évaluer le potentiel non-local, on fait la différence entre la valeur propre provenant

du calcul tout électron et celle calculée en appliquant notre hamiltonien local sur les pseudo-fonctions d'onde. Dans le premier terme, on corrige pour le manque de charge en utilisant les véritables fonctions d'onde à l'intérieur du rayon de diagnostique. À l'extérieur de ce rayon, on utilise les pseudo-fonctions d'onde qui ont de toutes manière convergé à la valeur véritable. Ainsi, le potentiel non-local que l'on a défini ne ressent pas le déficit de charge introduit dans notre transformation. Les propriétés de diffusion de notre pseudopotentiel seront alors valides sur tout l'intervalle échantillonné par les énergies de nos projecteurs.

Il est important de noter que l'on a généré notre potentiel non-local sans passer par une étape intermédiaire possédant un potentiel semilocal. C'est une étape importante, car elle permet de s'affranchir complètement du formalisme HSC. Cette généralisation apportée par Vanderbilt sera employée dans le formalisme PAW. On remarque que la génération des pseudopotentiels ultra-lisses ressemble énormément à celle des pseudopotentiels HSC. En fait, les deux seules différences sont que l'on peut choisir le rayon de coupure de nos fonctions plus grandes que le maximum et que l'on peut choisir plus d'une énergie propre pour chaque moment angulaire. Dans le formalisme HSC, cette énergie propre correspondait à l'énergie de l'état lié de ce moment angulaire ou à une énergie arbitraire pour un état non-lié.

Le pseudopotentiel total, local et non-local, correspond à un potentiel écranté par les électrons de valence. Il faut donc retirer leur contribution comme précédemment. Pour ce faire, on doit retirer le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation. Dans le cas du potentiel local, ceci est très simple et correspond simplement à :

$$V_{loc}^{ion}(r) = V_{loc} - V^H[n_0^{val}] - V^{xc}[n_0^{val} + n_0^{coeur}] , \quad (1.121)$$

où l'on peut inclure encore une fois un peu de la charge du coeur dans le potentiel d'échange-corrélation. Par contre, dans le cas du potentiel non-local, il faut aussi retirer la contribution des électrons de valence qui est comprise dans notre correction. Dans le cas du formalisme HSC, on ne devait pas modifier le potentiel non-local car celui-ci ne comprenait que des contributions provenant des termes d'orthogonalisation que l'on avait retirés. Il ne possédait donc aucune charge provenant des électrons de valence. Pour retirer l'écrantage du potentiel non-local, on

définit :

$$D_{i,j}^{ion} = D_{i,j} - \int d^3r (V^H + V^{xc}) Q_{i,j}(r), \quad (1.122)$$

que l'on remplace dans l'équation 1.119. On peut alors écrire l'énergie totale sous sa forme habituelle :

$$E_{tot} = \sum_l \langle \Psi_l^{PS} | \left(\hat{T}_s + V_{loc}^{ion} + \sum_{i,j} D_{i,j}^{ion} | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \right) | \Psi_l^{PS} \rangle + E^H[n^{val}] + E^{xc}[n^{val} + n_0^{coeur}]. \quad (1.123)$$

Dans le formalisme de Khon-Sham, il est très important de calculer la densité à partir des fonctions d'onde à un électron pour pouvoir recalculer l'énergie de Hartree et d'échange-corrélation. Par contre, on ne peut plus calculer la densité grâce à l'équation 1.16, car les pseudo-fonctions d'onde que l'on va utiliser dans l'approche de Khon-Sham ne possèdent plus les bonnes normes. Il faut donc ajouter un terme non-local à la densité des électrons de valence :

$$n_v(r) = \sum_{l=1}^N |\Psi_l^{PS}(r)|^2 + \sum_{i,j} \rho_{i,j} Q_{i,j}(r) \quad (1.124)$$

où

$$\begin{aligned} \rho_{i,j} &= \sum_l \langle \beta_i | \Psi_l^{PS} \rangle \langle \Psi_l^{PS} | \beta_j \rangle \\ Q_{i,j}(r) &= \Psi_i^{*AE}(r) \Psi_j^{AE}(r) - \Psi_i^{PS}(r) \Psi_j^{PS}(r). \end{aligned}$$

Donc, toutes les densités des électrons de valence présentent dans les équations précédentes doivent être calculées grâce à cette expression. La densité des électrons de coeur peut être calculé normalement, car on n'a pas modifiées leurs fonctions d'onde.

Une conséquence majeure de la relaxation de la conservation de la norme est que nos pseudo-fonctions d'onde ne sont plus orthonormales, ce qui est clair sur la figure 1.10. Ceci signifie que l'on va devoir solutionner une équation aux valeurs propres généralisées, de la forme de l'équation 1.26, en définissant une matrice de chevauchement S . Cette matrice devra corriger le déficit de charge dans la région du coeur et assurer l'orthogonalité des fonctions. On peut écrire ce chevauchement :

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{i,j} | \beta_i \rangle \langle \beta_j |. \quad (1.125)$$

On vérifie, en utilisant la même stratégie que pour le potentiel non-local, que la

matrice de chevauchement donne une contribution :

$$\langle \Psi_i^{PS} | S | \Psi_j^{PS} \rangle_{R,d} = \langle \Psi_i^{AE} | \Psi_j^{AE} \rangle_{R,d} = \delta_{i,j} . \quad (1.126)$$

L'utilisation de la matrice de chevauchement dans l'équation de Kohn-Sham ne représente pas une grande difficulté et elle n'augmente pas énormément le nombre d'opérations nécessaires à chaque étape. En général, une des étapes les plus demandantes est la multiplication des pseudo-fonctions d'onde par l'hamiltonien. Dans ce cas, la matrice de chevauchement possède presque la même forme que le potentiel non-local, ce qui signifie que l'on peut facilement incorporer le chevauchement dans notre hamiltonien. Bref, appliquer notre fonction d'onde sur la quantité $(H - \epsilon S)$ consommera presque autant de temps que si on l'appliquait sur l'hamiltonien seulement. La réduction du nombre d'éléments dans notre base va donc dominer largement la variation du temps de calculs. On peut donc affirmer que le formalisme ultra-lisse de Vanderbilt permet de réduire le temps de calculs.

Pour conclure, les pseudopotentiels ultra-lisses de Vanderbilt offrent plusieurs avantages pour le calcul électronique. Ils sont complètement séparables et deviennent locaux en dehors de la région du coeur. Ils possèdent des propriétés de diffusion correctes sur tout l'intervalle d'énergie balayée par les projecteurs. On peut donc améliorer arbitrairement un pseudopotentiel en augmentant le nombre de projecteurs. Enfin, en éliminant la conservation de la norme, on peut définir des rayons de coupure beaucoup plus grands que précédemment. Ceci permet de réduire le nombre de fonctions de base nécessaires pour converger les propriétés électroniques des éléments de la deuxième rangée du tableau périodique.

1.3.8 Le formalisme PAW de Blöchl

Bien qu'elle se base sur les outils développés dans les approches précédentes, le formalisme des ondes planes augmentées de projecteurs (PAW) révolutionne la théorie des pseudopotentiels. La méthode OPW de Herring est modernisée, dans ce formalisme, en y ajoutant tous les raffinements que l'on a élaborés : la liberté de transformation apportée par les propriétés de diffusion, la séparabilité de Kleinman-Bylander, la possibilité de choisir des états non-liés et la définition de projecteurs

définissant la transformation en pseudo-fonctions. Il faut noter que tous ces concepts furent déjà utilisés dans le formalisme de Vanderbilt pour diminuer au maximum le nombre d'ondes planes nécessaires pour représenter les fonctions d'onde à un électron. Mais dans ce cas, on se limitait à considérer seulement les pseudo-fonctions lisses.

La stratégie développée par Blöchl ^[21] est bien différente des précédentes. Revenant à l'idée originale de Herring, il propose que l'on sépare les fonctions d'onde en une partie localisée dans le coeur et une autre beaucoup plus lisse qui est délocalisée dans l'espace. Dans son formalisme, on ne se concentre pas sur la partie lisse de la fonction d'onde totale, en incorporant la fonction localisée dans un potentiel répulsif calculé une fois dans la génération du pseudopotentiel. On traite explicitement les deux composantes, en tirant avantage de deux approches différentes. On traite les pseudo-fonctions lisses comme précédemment, en élaborant une équation avec un potentiel répulsif et en la solutionnant en utilisant des ondes planes. Par contre, on réalise aussi un calcul avec les fonctions localisées, provenant des électrons de coeur et des composantes oscillatoires des fonctions d'onde des électrons de valence. De ce cas, les fonctions se situent tellement près des noyaux que le potentiel est pratiquement atomique, le potentiel cristallin des autres ions est négligeable, donc les fonctions ressemblent à des fonctions atomiques. On utilise donc une base de fonctions atomiques pour représenter ces fonctions localisées, cette base converge rapidement en terme d'harmoniques sphériques. Le nombre de fonctions étant assez limités, le temps de calcul n'est pas très grand.

Le formalisme de Blöchl est conceptuellement assez simple à comprendre. On divise l'espace en plusieurs régions. On définit des sphères centrées sur les positions atomiques, à l'intérieure desquelles on va calculer la contributions des fonctions localisées. On peuple alors tout l'espace de fonctions lisses qui sont représentées par des ondes planes. On calcule la contribution de ces pseudo-fonctions, ce qui correspond exactement à la même méthode élaborée dans les formalismes précédents. On doit réaliser que cela signifie que cette contribution comprend une composante provenant de l'intérieur de la sphère, ce qui est une erreur car la contribution de la véritable fonction d'onde y a déjà été calculé. On doit ensuite calculer une projec-

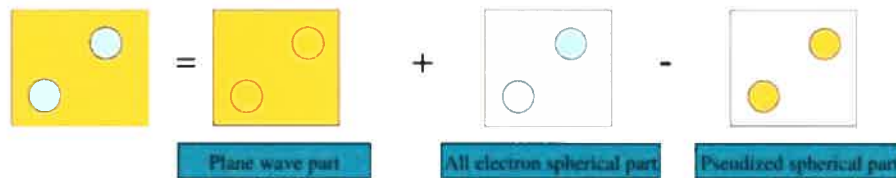


FIG. 1.11 – Figure schématique représentant la base d'un calcul PAW. La valeur d'un observable quelconque est égale à la somme de la contribution des fonctions lisses calculées avec les ondes planes et des fonctions localisées calculées avec des fonctions atomiques. On doit retirer la contribution des fonctions lisses à l'intérieur de la région sphérique définissant les fonctions radiales. Cette figure est tirée des notes de cours de F. Jollet et M. Torrent qui sont disponible sur le site : www.abinit.org

tion de nos pseudo-fonctions à l'intérieur des sphères et retirer leurs composantes. On obtient alors la solution exacte de notre système. On représente cela de façon schématique dans la figure 1.11.

On pourrait conclure cette section immédiatement et le lecteur posséderait une assez bonne compréhension de la puissance du formalisme PAW. Par contre, il serait judicieux de poursuivre un peu notre discussion pour aborder les mathématiques derrière ce formalisme qui permettent quelques petits trucs intéressants. L'approche de Blöchl repose sur la définition d'une transformation permettant de passer des pseudo-fonctions d'onde, notées $|\tilde{\Psi}\rangle$, aux fonctions d'onde véritables des électrons de valence, notées $|\Psi\rangle$. On note cette transformation :

$$|\Psi\rangle = \Gamma |\tilde{\Psi}\rangle. \quad (1.127)$$

La transformation Γ est tout simplement l'unité additionnée d'un terme localisé à l'intérieur de la sphère délimitant le coeur, que l'on nommera dorénavant la région d'augmentation. Pour calculer ce terme, on va simplement continuer notre définition des diverses composantes. Les pseudo-fonctions lisses peuvent être décrites dans la région d'augmentation grâce à des pseudo-états atomiques lisses définis par la procédure de Hamann, que l'on note $|\tilde{\phi}_m\rangle$. Toutes les quantités évaluées à l'intérieur de la région d'augmentation seront indiquées par un exposant, tel que n^1 représente la densité dans la région d'augmentation.

$$|\tilde{\Psi}\rangle^1 = \sum_m c_m |\tilde{\phi}_m\rangle \quad (1.128)$$

On peut noter la fonction d'onde tout électron à l'intérieur de la région d'augmen-

tation en appliquant la transformation :

$$|\Psi\rangle^1 = \Gamma |\tilde{\Psi}\rangle^1 = \sum_m c_m \Gamma |\tilde{\phi}_m\rangle = \sum_m c_m |\phi_m\rangle, \quad (1.129)$$

où maintenant les fonctions de bases possèdent des composantes locales. On peut alors écrire la fonction d'onde totale comme :

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_m c_m \left\{ |\phi_m\rangle - |\tilde{\phi}_m\rangle \right\}, \quad (1.130)$$

ce qui correspond bien à la situation schématisée dans la figure 1.11. On définit alors les coefficients c_m en définissant des projecteurs \tilde{p}_m associés à cette pseudo-états atomiques. Ces projecteurs sont similaires à ceux qui sont définis dans le formalisme de Vanderbilt et correspondent à des fonctions lisses qui ne sont pas uniques. La définition des projecteurs est identique à l'équation 1.118. On peut alors écrire :

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (1.131)$$

où l'on ne note pas la région d'augmentation puisque les projecteurs sont nuls en dehors de celle-ci. On a construit nos projecteurs de façon à ce qu'ils satisfassent la relation d'orthogonalité :

$$\langle \tilde{p}_m | \tilde{\phi}_{m'} \rangle = \delta_{m,m'} \quad (1.132)$$

Il est alors apparent que notre transformation est définie par :

$$\Gamma = 1 + \sum_m \left\{ |\phi_m\rangle - |\tilde{\phi}_m\rangle \right\} \langle \tilde{p}_m |. \quad (1.133)$$

Ceci termine la génération du pseudopotentiel PAW, qui n'a pratiquement pas changé pour l'utilisateur. On choisit les fonctions qui seront incorporées dans les électrons de valence, et qui seront transformées en pseudo-fonctions lisses qui seront utilisées dans notre code à ondes planes. On définit de la même manière les rayons de coupure de ces pseudo-fonctions d'onde. Comme dans le cas des pseudopotentiels ultra-lisses, on possède beaucoup moins de contrainte sur notre choix de ces rayons de coupure. On génère les pseudo-fonctions d'onde et les projecteurs. La différence majeure est que maintenant les informations pertinentes aux électrons de coeur et aux fonctions localisées sont enregistrées dans notre pseudopotentiel pour être utilisé dans l'intégration radiale à l'intérieur de la région d'augmentation. On voit que notre pseudopotentiel contient maintenant toute l'information nécessaire

pour reconstruire le système tout électron, ce qui signifie que son nom n'est plus approprié. On les nommera alors des données atomiques ("atomique data").

Ce qui est malheureux, c'est qu'il faut modifier considérablement le code que l'on utilisait pour solutionner l'équation de Kohn-Sham à partir d'une base d'ondes planes. Non seulement il faut ajouter une section calculant les intégrales radiales à l'intérieur de la région d'augmentation, mais il faut aussi changer tous les opérateurs. En effet, un opérateur \hat{A} agissant sur le système tout-électron peut être transformé pour donner la valeur correcte de l'observable lorsque appliqué sur les pseudo-fonctions d'onde :

$$\bar{A} = \Gamma^\dagger \hat{A} \Gamma = \hat{A} + \sum_{m,m'} |\tilde{p}_m\rangle \left\{ \langle \phi_m | \hat{A} | \phi_{m'} \rangle - \langle \tilde{\phi}_m | \hat{A} | \tilde{\phi}_{m'} \rangle \right\} \langle \tilde{p}_{m'} | . \quad (1.134)$$

La nouvelle forme de l'opérateur ressemble beaucoup à la forme séparable de Kleinman-Bylander, possédant une partie locale et une partie complètement non-locale. Par contre, dans ce cas ce n'est pas seulement le potentiel qui prend une forme non-locale, mais tous les opérateurs. On voit que le formalisme de Blöchl traite sur un même pied tout les opérateurs. Un fait intéressant, notre transformation est invariante à l'addition d'un terme de la forme

$$\hat{B} = \sum_{m,m'} |\tilde{p}_m\rangle \langle \tilde{\phi}_m | \hat{B} | \tilde{\phi}_{m'} \rangle \langle \tilde{p}_{m'} | . \quad (1.135)$$

Cette nouvelle liberté peut être utilisé pour faciliter l'évaluation d'un opérateur dans une représentation à partir d'ondes planes. Par exemple, le potentiel coulombien du noyau est difficile à évaluer avec une base d'ondes planes puisqu'il possède une singularité à $r = 0$. La contribution majeure de l'annulation de Cohen et Heine était de faire disparaître cette singularité. Maintenant la stratégie sera d'ajouter un terme de la forme 1.135 qui permettra de retirer la singularité dans le potentiel utilisé pour le calcul avec les pseudo-fonctions d'ondes. Notre formalisme rejoint donc les autres formalismes : il remplace le potentiel coulombien par un potentiel écranté en utilisant une liberté introduit dans le formalisme. Précédemment c'était la liberté dans la forme du potentiel répulsif, car les propriétés de diffusion ne dépendaient que d'un déphasage, alors que dans ce cas on exploite un invariance de notre transformation.

CHAPITRE 2

ÉTUDES DES POLYMÈRES À BASE DE MÉTALLOCÈNES

2.1 Présentation de nos intérêts de recherche

Durant ma maîtrise, je me suis surtout concentré sur les propriétés électroniques des polymères, c'est-à-dire les longues chaînes moléculaires dont l'enchevêtrement forme les matières plastiques. Lorsque je me suis joint au groupe de Michel Côté, leurs intérêts de recherche se portaient déjà sur l'élaboration de polymères possédant la conduction des métaux, appelés des polymères intrinsèquement métalliques. Le but de cette nomenclature est de les différencier des polymères conducteurs découverts par Heeger et al.^[5] et qui présentent un processus différent de conduction. Ces derniers seront abordés un peu plus loin. Ce sujet permettait de faire un parallèle avec le groupe de Matthias Ernzerhof qui s'intéressait au calcul des propriétés électroniques de polymères formés de métallocènes. Pour des raisons théoriques et expérimentales, il avait raison de croire que des polymères de ce genre pourraient être intrinsèquement métalliques. Le premier sujet de recherche auquel je me suis intéressé fut donc de prédire grâce à la DFT les propriétés des polymères de métallocènes.

Ceci me permet d'aborder un peu la dynamique de la recherche sur la physique de la matière condensée. La richesse des phénomènes et la diversité des formes de la matière sont un obstacle lorsque l'on désire fabriquer un système possédant des propriétés fixées par un besoin quelconque. L'étude théorique de systèmes n'ayant jamais été synthétisé expérimentalement, grâce à la DFT, est beaucoup moins coûteuse en ressources et en temps que l'étude expérimentale. La théorie permet donc aux expérimentateurs de mieux cibler les systèmes intéressants et de gagner du temps. De leur côté, les recherches expérimentales permettent d'explorer les limites des approximations à la base des théories et forment donc le moteur permettant une amélioration des techniques théoriques.

Ce chapitre vous donnera un point de vue général de mes recherches sur les polymères à base de métallocènes. Je vais commencer par justifier notre recherche

de polymères intrinsèquement métalliques en présentant un aperçu de l'importance du plastique dans la société actuelle et les bénéfices à la base de la motivation de notre recherche. Nous discuterons ensuite brièvement les polymères conducteurs existant actuellement et qui donnent déjà des résultats intéressants et quelques applications. Cette section du texte présentera surtout les limites de la conduction, par sauts discrets, présente dans ces polymères.

Le lecteur étant conscient de l'importance du plastique et des limites de la technologie actuelle, on va alors plonger dans le vif du sujet de ma recherche. Je vais présenter les métallocènes, ces petites molécules organométalliques possédant une forme de "sandwich". Nous parlerons de la problématique à la base de la popularité de ces molécules et qui est associée à la délocalisation de la charge sur plusieurs centres métalliques, une propriété intéressante pour la conduction. Cette section parlera aussi de ma contribution à cette recherche en résumant les résultats majeurs. Tous les résultats de notre recherche sont présentés dans l'article suivant ce chapitre.

Enfin, il sera question de la théorie de la déformation de Peierls, un phénomène détruisant la conduction par bande dans les systèmes unidimensionnels. On verra que la déformation de Peierls est l'obstacle majeur que l'on devra contourner pour former des systèmes intrinsèquement métalliques unidimensionnels. Quelques stratégies seront abordées pour éviter la déformation de Peierls.

2.1.1 Introduction aux polymères et aux plastiques

La motivation de la recherche sur les polymères est assez simple, car à tous les égards, le plastique est véritablement le matériau du XXI^e siècle. Cette affirmation est peut-être surprenante à première vue, mais elle est vérifiée en considérant l'histoire de la matière plastique. Avant sa découverte, tous les matériaux utilisés dans l'industrie étaient d'origine naturelle et la plupart des produits posaient souvent de graves problèmes écologiques. Citons par exemple les boules de billards. Au début du XIX^e siècle, elles étaient faites d'ivoire ce qui les rendaient rares et dispendieuses. La popularité du billard fut telle qu'elle menaçait donc de décimer les grands troupeaux de pachydermes.

La découverte du plastique en 1870 est attribuée à John Wesley Hyatt ^[22], un

imprimeur de l'état de New-York aux États-Unis. Il fut le premier à considérer le celluloïd, un composé plastique fait de camphre et de nitrure de cellulose découvert en 1856 par l'anglais Alexander Parkes, comme un remplacement possible de l'ivoire dans l'industrie. Il démontra sa rentabilité en mettant au point une petite manufacture produisant les premières boules de billard en matière plastique. L'impact du celluloïd peut réellement être nommé une révolution. Il était malléable, rigide à température de la pièce et complètement imperméable. On pouvait maintenant produire en grande quantité plusieurs produits autrefois limités par les matières premières, ce qui diminua grandement leurs coûts. Rapidement, le celluloïd devint une composante dans la vie quotidienne.

À notre époque nous connaissons plus de 1000 sortes de plastiques différents et les techniques de production à partir du pétrole a diminué le coût de leurs productions. On peut modifier leurs propriétés thermiques, mécaniques, leur couleur, leurs propriétés électrostatiques et leur temps de vie en changeant les étapes de production ou la structure de la molécule de base. Ceci leur donne des possibilités d'utilisation presque infinies, ce qui est reflétées aujourd'hui par leur omniprésence. L'industrie du plastique atteint les 260 milliards de dollars en incluant tous les produits dérivés.

De point de vue écologique, le plastique se révèle plus avantageux que de nombreux autres matériaux car il peut être jumelé à un recyclage efficace qui lui donne une durée de vie impressionnante. Il est possible de diminuer la pression exercée sur les matières premières indispensables aux écosystèmes de la planète. Quant aux réserves de pétrole, à la source de notre production de plastique, seulement 4 % du pétrole consommé dans le monde occidental est réservé à la production du plastique et cette proportion pourrait sûrement être diminué par l'élaboration d'une politique plus efficace de recyclage du plastique. Celui-ci devient encore plus essentiel lorsque l'on considère le temps de décomposition extrêmement élevé du plastique. La stabilité du plastique provient alors un facteur environnemental qu'il ne faut pas négliger. La recherche sur la réutilisation des polymères prend donc une importance écologique non négligeable.

Pour revenir à nos intérêts de recherche, on vise à augmenter l'utilité de la ma-

tière plastique en lui ajoutant une nouvelle propriété, celle de conduire l'électricité comme les métaux. Les applications industrielles ouvertes grâce à cette propriété seront nombreuses, surtout dans le domaine de l'électronique. La capacité de facilement fonctionnaliser les polymères en leur ajoutant des groupements latéraux leur donne une adaptabilité inégalable avec les matériaux inorganiques. Les exemples de fonctionnalisations sont déjà multiples dans la littérature. Je me contenterai de citer seulement deux exemples fort prometteurs pour l'industrie. La première est la possibilité d'ajuster la solubilité des polymères dans tous les solvants communément utilisés, en ajoutant des groupements polaires. La solubilisation peut être utilisée pour faciliter la formation de couches minces, par déposition de soluté, réduisant les coûts de productions d'appareils comme les transistors, les diodes électroluminescentes (LEDs) ou les photodiodes. On peut même imaginer créer des encres spéciales, à base de solutions de polymères métalliques, permettant d'imprimer directement sur un substrat de plastique des circuits électriques. Le deuxième exemple que je veux développer est la possibilité d'ajouter des chaînes secondaires permettant de contrôler les propriétés d'un mélange de polymère métallique avec un plastique isolant ordinaire. Ceci permettrait l'élaboration d'un plastique conçu sur mesure pour les conditions de son utilisation, c'est-à-dire que l'on peut ajouter la conduction aux propriétés existantes de ces polymères en ajoutant une faible concentration des polymères métalliques.

Les polymères possèdent aussi un avantage dans le domaine optique. Les métaux réfléchissent toute la lumière possédant une fréquence inférieure à leur fréquence plasma. Cette fréquence est donnée par l'expression :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m^* \epsilon_0} \quad (2.1)$$

où N est la densité d'électrons libres de se déplacer dans le métal, m^* est la masse effective de ces électrons et ϵ_0 est la permittivité du vide. Dans les métaux traditionnels, la densité électronique est typiquement de l'ordre de 10^{23} électrons libres par cm^3 , ce qui signifie que la fréquence de plasma se situe dans la région des ultraviolets. C'est pourquoi les métaux ont une apparence grisâtre et réfléchissante. De leur côté, les polymères intrinsèquement métalliques possèderaient une densité électronique beaucoup plus faible, car leur cellule primitive est souvent beaucoup plus

grande et qu'il existe de grandes distances vides entre les polymères enchevêtrés formant notre plastique. La densité électronique dans les polymères serait plutôt de l'ordre de 10^{22} électrons libres par cm^3 . La fréquence plasma de ces plastiques se situerait donc dans les infrarouges. Les polymères formeraient donc des métaux transparents à la lumière visible. On peut donc créer des électrodes transparentes qui permettraient d'alimenter des LEDs, OLEDs ou des écrans à cristaux liquides. On peut aussi les utiliser pour créer des revêtements antistatiques complètement transparents et plusieurs d'autres utilisations.

Les plastiques intrinsèquement métalliques pourraient même avoir des impacts écologiques bénéfiques. Toutes les soudures dans les circuits électroniques actuels sont faites en plomb, un métal lourd extrêmement toxique. L'accroissement dramatique au cours des dernières années des appareils électroniques : ordinateurs, téléphones cellulaires, agendas personnels et autres ; jumelé avec le temps de vie souvent assez court de la plupart de ces appareils a contribué grandement à l'accroissement de la quantité de plomb présent dans les décharges municipales. Ce plomb porte beaucoup de problèmes écologiques car il peut s'échapper dans les nappes d'eau potable et s'accumuler dans la chaîne alimentaire.^[23] L'intérêt d'un plastique conducteur est alors apparent. Les soudures électroniques pourraient être remplacées par des contacts en plastique, tout aussi malléables, résistant et facile à manipuler que le plomb. En premier lieu, les risques écologiques seraient donc diminués grâce à la stabilité du plastique, qui assure qu'il est non toxique, et en second lieu, il serait possible d'élaborer un système de recyclage si tout le circuit électronique est fait de plastique. Le résultat sera des appareils plus écologiques, moins coûteux et plus adaptés au mode de vie présent.

Cette liste des applications possibles des polymères intrinsèquement métalliques n'est pas exhaustive. Ainsi, la multitude d'avantages industriels et technologiques des ces polymères justifie amplement les efforts déployés dans la recherche sur les candidats possibles.

2.1.2 Les polymères conducteurs actuels

En 2000, le prix Nobel de chimie était décerné à Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa pour la découverte et la synthèse de polymères conducteurs, soulignant l'importance de ce domaine de recherche. Leurs travaux portaient sur une classe de polymères semi-conducteurs, possédant des bandes d'énergie interdite d'environ 2 eV, qui peuvent devenir conducteurs lorsqu'on les dope en électrons ou en trous. Le premier polymère conducteur stable pouvant être réellement manipulé et fonctionnalisé était le polyaniline (PANI), bien que le plus simple à comprendre théoriquement est le polyacétylène (*trans*-(CH)_x). Le dopage du PANI implique l'insertion d'un contre-ion, c'est-à-dire un ion de charge opposée au polymère, ce qui signifie que sa forme conductrice est un sel. Il est alors difficile de transformer le polyaniline pour en faire des appareils intéressants. Par contre, ce problème fut assoupli par l'ajout de chaînes secondaires permettant de le dissoudre.

Il est important de comprendre que la conduction dans ces polymères n'est pas assurée par le même phénomène que celui permettant la conduction dans les métaux conventionnels. Pour explorer la conduction dans ces polymères, analysons le cas du polyacétylène. Sa structure ressemble à une chaîne de carbone en forme de zigzag, tel qu'illustré à la figure 2.1. L'alternance des liens doubles et simples est une conséquence de la déformation de Peierls, discuté un peu plus loin, qui vient ouvrir une bande d'énergie interdite de 2.1 eV. Ainsi, la forme neutre de ce polymère est un semi-conducteur et sa structure de bande est présentée dans le prochain chapitre à la figure 4.4. La déformation de Peierls est possible car la cellule élémentaire possède un électron non-pairé. Il est évident, par symétrie, que la déformation de Peierls peut causer la formation d'un lien double sur n'importe quel côté d'un atome de carbone, ce qui mène à deux structures équivalentes. La situation devient intéressante si l'on oxyde l'un des carbones. Ceci vient lui retirer un électron et lui empêche de former un lien double. On a alors formation d'un défaut dans la structure. Ce défaut peut être vu comme une transition subite entre les deux formes équivalentes de polyacétylène-*trans*. Cette transition est nommée un soliton et elle est représentée dans la figure 2.1.

Les solitons dans les polymères conducteurs possèdent des propriétés intéres-

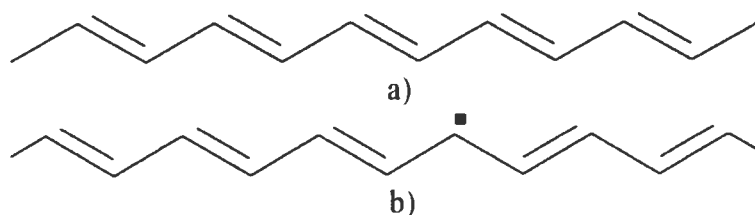


FIG. 2.1 – a) Structure expérimentale du polyacétylène-*trans* et b) défaut causé par l'oxydation d'un des atomes de carbone. Ce défaut correspond à un soliton puisqu'il correspond à une transition entre deux structures possibles du polyacétylène. Cette figure est tirée de l'article de Heeger ^[5].

santes. Premièrement, ils ne sont pas nécessairement formés en oxydant un des atomes de carbone, on peut leur ajouter un électron par une réaction de réduction par un acide. Les solitons possèdent donc une charge positive ou négative selon le processus de dopage. De même, les solitons ne possèdent pas de spin, car ils correspondent à un état où tous les électrons forment des paires. Enfin, la caractéristique la plus importante est que ces solitons sont libres de se déplacer dans le polymère, ce qui correspond à propager le lien double dans la direction contraire du soliton. Les solitons sont ainsi les porteurs de charges mobiles qui assurent la conduction dans ce type de polymère.

Ce type de conduction est bien différent de la conduction par bande, rencontré dans les métaux traditionnels. La nécessité de propager une déformation du réseau ionique signifie que le transport dans ces polymères est beaucoup plus dépendant de la qualité du réseau. Il n'est pas surprenant que la conductivité mesurée dans la plupart des cas demeure inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des métaux conventionnels. C'est une difficulté majeure subsistant dans l'élaboration de polymères réellement métallique. Les réactions se raffinent et permettent d'augmenter la qualité des polymères, réduisant les défauts et augmentant la conductivité. Par contre, on est encore loin de pouvoir qualifier ces polymères conducteurs de polymères métalliques.

Pour revenir sur notre intérêt de recherche, il est apparent que les polymères intrinsèquement métalliques seront moins limités par les défauts structuraux. La conductivité sera donc améliorée pour un raffinement égal des processus de synthèse. De plus, ils ne se présenteront pas sous la forme de sel, ce qui pourra leur donner certains avantages quant à leur manipulation.

2.1.3 Les métallocènes

Les métallocènes sont une gamme de molécules organométalliques découverte dans les années 50, lorsque l'on a résolu la structure du ferrocène. La structure générale des métallocènes est composée de deux cycles aromatiques de carbone entourant un atome des éléments des métaux de transition. Les liens pendants des cycles de carbone sont généralement passivés avec de l'hydrogène ou du CH_3 . Par exemple, la figure 2.2 représente la configuration d'équilibre de la molécule de ferrocène. Leur forme évocatrice leur a valu le surnom des "complexes sandwich". Le premier engouement pour ces molécules est venu du lien entre l'atome métallique et les cycles, un type de lien complètement nouveau à l'époque. L'étude du ferrocène à l'aide de la spectroscopie photoélectronique et de la théorie des groupes a permis d'identifier la nature de ce lien. Ce sont les orbitales $3d$ de l'atome de fer qui interagissent fortement avec les orbitales π de type e_{1g} appartenant au cycle aromatique. Cette interaction serait responsable de la stabilisation de la molécule de ferrocène.

On connaît maintenant des métallocènes associés à tous les métaux des groupes principaux, de tous les métaux de transition et de plusieurs métaux des actinides.

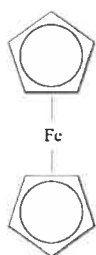


FIG. 2.2 – Structure de la molécule de ferrocène.

Dans tous les cas, c'est une liaison de type π Cp-M qui assure la cohésion de la molécule, où Cp représente le cycle organique et M le métal en question. Une propriété intéressante est que les éléments de numéro atomique impair (V, Mn et Co) ont tendance à former des monomères, alors que les éléments de numéro atomique pair (Cr, Fe et Ni) forment en général des dimères. Cette propriété étonnante pourrait être canalisée pour l'élaboration de nos polymères.

Le plus stable demeure le ferrocène, qui n'est pas oxydé par l'air et ne subit pas de dégradation thermique avant 500°C . Le cobaltocène possède aussi une bonne stabilité, sauf qu'il est facilement ionisé pour retomber sur une forme dont la stabilité ressemble de près au ferrocène. Notre étude se limitera à ces deux métallocènes les plus stables pour des raisons évidentes. Pour synthétiser des polymères pouvant servir dans des applications pratiques, il faut s'assurer de la stabilité des consti-

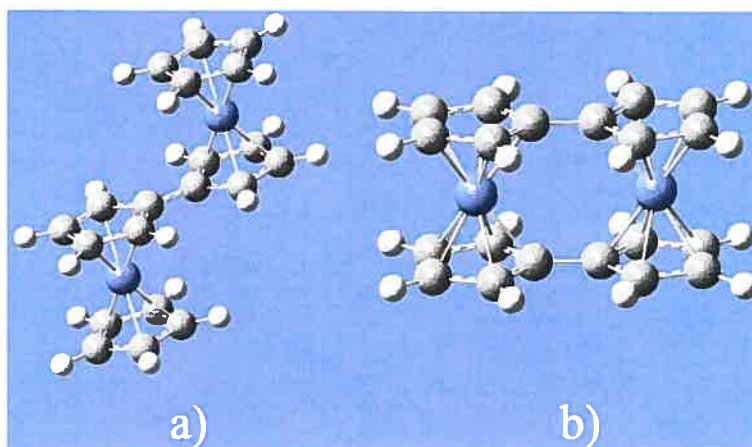


FIG. 2.3 – a) Structure du $Fv(FeCp)_2$ et b) structure du Fe_2Fv_2

tuants.

Une autre propriété fort intéressante des métallocènes est leur propriété magnétique inhérente. En fait, ils sont tous paramagnétiques à l'exception du ferrocène. Les propriétés magnétiques s'expliquent facilement en considérant que les niveaux d'énergie de ces molécules ne varient presque pas lorsque l'on ajoute ou retire des électrons. Le nombre d'électrons célibataires est alors dicté par l'atome de l'élément métallique. Le ferrocène possède une couche fermée alors que le cobaltocène possède un électron non-pairé. Cette propriété magnétique ajoute beaucoup d'intérêt aux métallocènes, car elle permet d'envisager des systèmes sensibles au spin électronique ce qui peut mener à des applications en spintronique [24].

La popularité de ces complexes provient de l'intérêt pour les processus de transfert de charge qui joue un rôle important dans l'élaboration de l'électronique moléculaire. Les dimères de métallocènes ont rapidement gagné beaucoup d'importance, surtout le ferrocène, car certains présentaient des indices de délocalisation de la charge sur les deux centres métalliques. Avant d'entrer dans les détails, il faut savoir qu'il existe deux configurations de dimère de ferrocène. Le premier ressemble à un empilement en forme d'escalier et se nomme $Fv(FeCp)_2$. Le deuxième correspond à deux complexes côte à côte et reliés par deux liens simples et se nomme Fe_2Fv_2 . Ces deux configurations sont illustrées dans la figure 2.3.

Des études spectroscopiques de Mössbauer [25] ont montré que les deux dimères et leurs formes doublement ionisées possèdent deux centres métalliques équivalents.

Ceci n'est pas surprenant, car, dans les deux cas, on s'attend à ce que les deux centres de fer soient neutres ou ionisés. Par contre, ces études ont montré que la forme de $[\text{Fe}_2\text{Fv}_2]^+$ possédait toujours deux centres métalliques équivalents, jusqu'à une température de 77 K. Ceci est surprenant car il implique que la charge se soit redistribuée sur les deux atomes de fer. De son côté, l'étude Mössbauer de la forme ionisée de $\text{Fv}(\text{FeCp})_2$ révéla deux types d'atomes de fer avec des charges différentes. Plusieurs autres techniques expérimentales furent appliquées à ces dimères ^[26-29] et les résultats trouvés concordent avec ceux de l'étude Mössbauer.

Cette étonnante délocalisation dans le dimère Fe_2Fv_2 du ferrocène suggère une connexion électronique entre les deux centres métalliques. Pour expliquer la différence entre les deux configurations, Hillman et Kvik ^[30] ont proposé qu'il existe une interaction directe entre les atomes de fer. La forme du dimère $\text{Fv}(\text{FeCp})_2$ en escalier vient bloquer un lien direct entre atomes de fer, ce qui explique le manque d'interaction dans ce cas. Dans le cas de Fe_2Fv_2 rien ne vient empêcher une interaction directe. Un peu plus tard, Böhm et al. ^[31] réalisent une expérience de spectroscopie photoélectronique sur ces dimères. Ils analysèrent leurs résultats grâce à des calculs semi empiriques de type INDO et concluent qu'aucun lien direct entre les atomes de fer n'est présent et qu'ils sont inéquivalents. Ceci vient relancer le débat sur ces complexes.

Une étude plus récente de la spectroscopie électronique de ces dimères fut réalisée par Lichtenberger et al. ^[32]. Ils étudièrent leurs résultats en les comparant avec des calculs théoriques réalisés avec la DFT-LDA. Contrairement à Böhm, ils concluent que le dimère Fe_2Fv_2 présente bien deux centres métalliques équivalents. Ils montrent même qu'une certaine interaction est présente dans l'autre dimère, bien qu'elle soit beaucoup plus faible. Ils présentent des arguments pour une interaction médiée par les cycles aromatiques et non pas une interaction directe entre les atomes de fer. La différence de l'interaction entre les deux dimères peut maintenant être comprise en considérant deux facteurs : la distance entre les centres métalliques et le nombre de lien entre les cycles aromatiques. On s'aperçoit que cette interaction est plus faible dans le premier dimère car les centres métalliques sont plus éloignés et qu'il n'existe qu'un seul lien entre les cycles de deux centres

voisins. Dans le cas du second dimère, il existe deux liens entre les cycles de centres métalliques voisins contribuant à augmenter l'interaction.

2.1.4 Les polymères à base de métallocène

La délocalisation de la charge dans les dimères de ferrocène est une propriété très intéressante pour l'élaboration de polymères intrinsèquement métalliques. Dans les métaux, la conductivité est assurée par des états délocalisés dans tout le cristal. De même, la présence d'un tel état dans les dimères de ferrocène laisse présager que le processus à la base de cette délocalisation soit un moteur pour assurer un tel état dans une molécule beaucoup plus longue ou même la chaîne infinie. Ce raisonnement fut à la base de notre projet sur les polymères à base de métallocènes et explique en partie notre choix du ferrocène. Tel que mentionné précédemment, notre choix fut arrêté sur le ferrocène, car sa stabilité permet de plus facilement le transformer sous une forme polymère. Ainsi, notre recherche théorique demeure fermement plantée dans des matériaux pouvant être synthétisés sans trop de difficulté. À ce jour, le ferrocène fut synthétisé avec des masses moléculaires allant jusqu'à 4600, c'est-à-dire un polymère correspondant à 25 monomères.^[33] Ceci permet de considérer que des polymères plus longs peuvent être générés en raffinant les méthodes.

Lorsque j'ai commencé ma maîtrise, les travaux sur ce genre de complexes avaient déjà commencé dans le groupe de Matthias Ernzerhof. Deux stagiaires d'été, David St-Hilaire et François Goyer, avaient reçu comme projet de calculer les propriétés électroniques des dimères de ferrocène et des polymères associées respectivement. Je fus donc familiarisé à ces concepts à leurs côtés et l'on fit face ensemble aux premiers problèmes de ce projet. Quelques résultats présentés dans l'article proviennent de leurs calculs. Leurs calculs sur les dimères furent surtout basés sur le code Gaussian^[34] utilisant la DFT-PBE. Alors que pour l'étude des polymères, François Goyer et moi utilisâmes surtout la distribution Abinit^[35] et la DFT-LDA. Un peu plus tard, j'ai généré des pseudopotentiels PBE pour le fer qui me permirent de faire les calculs DFT-PBE pour ces polymères.

Tout comme pour les dimères, il existe plusieurs configurations possibles pour les polymères de ferrocène. On s'est intéressé à deux configurations particulière-

ment stables et prometteuses. La première ressemble à une chaîne infinie du dimère $Fv(FeCp)_2$. Cette forme en escalier fut nommée le polyferrocène-*trans*. De même, la forme correspondant à la chaîne infinie du dimère de Fe_2Fv_2 est nommée le polyferrocène-*cis*. Ces deux configurations ont été choisies car elles correspondent aux formes les plus régulières et symétriques, ce qui est nécessaire pour une bonne conductivité. De plus, leur correspondance au dimère est immédiate et permet d'étudier la variation des propriétés électroniques en passant du dimère au polymère. On a trouvé que le polyferrocène-*trans* possédait une bande d'énergie interdite de 2.2 eV selon la LDA, alors que dans le cas du polyferrocène-*cis* la bande d'énergie interdite diminue à 1.55 eV. En analysant les structures de bandes présentées dans l'article, on s'aperçoit rapidement qu'elles sont presque identiques. La seule différence est que la forme *cis* possède plus de dispersion. Ceci se comprend facilement en considérant que la distance entre les monomères est inférieure dans cette configuration. Le polyferrocène semble donc être un semi-conducteur possédant une bande d'énergie interdite de l'ordre du polyacétylène.

En observant leurs structures de bande, on se rend compte que des bandes possédant du caractère $3d$ des atomes métalliques croisent la première bande inoccupée (LUMO). Si la remarque faite précédemment pour les métallocènes est vraie, que leurs bandes d'énergies étaient peu modifiées par l'ajout ou le retrait d'un électron, l'ajout d'un électron dans notre système formera un polymère intrinsèquement métallique. Ainsi, on se doute que le polymère de cobaltocène sera probablement un bon candidat pour notre étude. L'étude des polymères de cobaltocène analogue aux configurations du ferrocène fut commencée à la fin de ce premier été en compagnie de François. Par contre, ces calculs n'incluaient pas de degré de liberté de spin, car les pseudopotentiels accessibles n'étaient pas assez précis. J'ai donc généré des pseudopotentiels plus précis pour tenir en compte du spin excédentaire dans la molécule de cobaltocène. Les calculs furent refaits en tenant compte du spin excédentaire. On verra plus tard que ce spin aura des conséquences majeures sur la conduction. Le polycobaltocène-*trans* et -*cis* ne possèdent pas de bandes d'énergie interdite. Ils peuvent donc permettre une conduction par bande, comme les métaux. Cette découverte fut une excellente nouvelle pour notre recherche. On avait maintenant

deux excellents candidats à proposer aux expérimentateurs pour l'élaboration d'un polymère intrinsèquement métallique.

Il restait à considérer plusieurs facteurs pour ce genre de polymère. Premièrement, l'aspect magnétique de ces polymères n'avait été que légèrement abordé. Les calculs montraient que les polymères ne possédaient pas de magnétisation totale, même lorsque l'on ne considérait qu'un monomère à l'intérieur de la cellule primitive. On peut expliquer ceci en supposant que le spin excédentaire se délocalise sur l'ensemble du polymère, ce qui permet aux électrons célibataires de ce paier. Par contre, lorsqu'on inclut deux monomères dans notre cellule, l'énergie totale est minimisée dans un état anti-ferromagnétique avec une énergie inférieure à celle du calcul possédant un seul monomère. Cette stabilisation supplémentaire, de l'ordre de 7 meV, semble indiquer que les polymères préfèrent un état anti-ferromagnétique à un état délocalisé. Ceci peut venir nuire à la conductivité du polymère infini. Pour pouvoir mieux quantifier l'effet de la structure magnétique, il faudrait réaliser des calculs plus poussés en incorporant des termes de Hubbard.^[36-38] Ces calculs ne furent pas réalisés pendant ma maîtrise.

Enfin, un autre aspect négligé du problème est la déformation de Peierls possible de notre système. La déformation de Peierls sera expliquée plus en détail dans la prochaine section de ce chapitre et je vais donc résumer ici les résultats de notre étude de ce phénomène sur nos polymères. Je me suis beaucoup concentré sur le calcul de la déformation de Peierls dans les polymères de cobaltocène pour évaluer ses implications sur la conductivité. On trouve une déformation de Peierls de vecteur d'onde caractéristique de $K_p = \frac{2\pi}{a}$. Cette déformation correspond à une dimérisation, les polymères ressemblent maintenant à un assemblage de dimères. La déformation correspond à l'état le plus stable, possédant une énergie inférieure de 27 meV à la configuration anti-ferromagnétique. Cette dimérisation a causé l'élaboration d'une bande d'énergie interdite de 0.6 eV dans le cas de la configuration *trans* et de 0.4 eV dans la configuration *cis*. Ils redeviennent donc des semi-conducteurs à la température de la pièce, ce qui détruit nos espoirs d'en faire des polymères intrinsèquement métalliques. Par contre, leur faible bande d'énergie interdite peut être intéressante dans d'autres applications, par exemple pour leurs

propriétés optiques. Le moteur derrière cette déformation semble être l'interaction entre les spins, ce qui signifie que la magnétisation a des conséquences importantes sur la conductivité dans les systèmes unidimensionnels.

Un fait assez intéressant, les bandes à caractère $3d$ qui se dispersent très peu dans notre structure de bande semblent se déplacer en énergie lorsque l'on modifie l'élément métallique. Or, comme ce sont ces bandes qui permettent la conduction métallique, on peut modifier l'endroit dans l'espace réciproque où se croisent les bandes en changeant l'élément métallique. La déformation de Peierls est très sensible à l'endroit de ce croisement et peut-être presque totalement inhibé si ce croisement se situe à un endroit non commensurable avec le réseau. La porte reste donc ouverte pour plus d'études sur les polymères à base de métallocènes, bien que la faible stabilité des autres complexes restera un déficit majeure à leur élaboration. Je n'ai presque pas étudié ces autres systèmes, le seul effort de canaliser ce phénomène fut de simuler un hybride de ferrocène-cobaltocène avec un rapport 1 : 1. Le résultat est intéressant, car la structure de bande est presque métallique, elle a une bande d'énergie interdite de 0.073 eV, et que la première bande inoccupée est une bande de caractère $3d$ qui ne disperse presque pas. Ceci signifie qu'il y a une grande densité d'états près de l'énergie de Fermi, mais qui correspond malheureusement à un état localisé et donc ne participe pas à la conduction.

Bien que cette étude n'ait pas permis d'élaborer un polymère intrinsèquement métallique, elle a permis de découvrir une gamme de polymères semi-conducteurs relativement stables dont la largeur de la bande d'énergie interdite peut être modifiée facilement en modifiant l'élément métallique durant la synthèse ou possiblement en incorporant dans différents rapports deux éléments métalliques. La dernière constatation ne fut pas assez étudié car on peut imaginer que les atomes métalliques ne vont pas générer une structure parfaite. Les atomes de fer pourraient prendre des positions voisines, pour former des paires ou des domaines plus longs dans le polymère. Il resterait à réaliser une étude de la stabilité des paires et autres assemblages dans ce type de polymère pour dégager une compréhension de la thermodynamique sous-jacente des défauts dans les hybrides. Il faudrait aussi étendre l'étude à plusieurs autres éléments ; les métallocènes pourraient être stabilisés par

une prépondérance de ferrocène dans le polymère.

Les polymères semi-conducteurs de ce type pourraient avoir plusieurs applications technologiques importantes. En ajustant la bande d'énergie interdite et le niveau de Fermi, on peut espérer réaliser des transistors, des LEDs et des photodiodes à partir de ces polymères.

2.2 Théorie de la déformation de Peierls

La déformation de Peierls est un phénomène intéressant qui permet une meilleure compréhension de la complexité de la liaison métallique. Elle se manifeste par une dégradation de la symétrie de translation des matériaux métalliques au profit d'une meilleure séparation de la charge électronique à l'intérieur du composé. Cette dégradation est stable puisqu'elle s'associe à un abaissement de l'énergie totale en créant une bande d'énergie interdite dans la structure de bande du matériau. C'est un phénomène complètement déterminé par les électrons libres se trouvant près du niveau de Fermi. Le niveau de Fermi d'un cristal étant une surface complexe à l'intérieur de la première zone de Brillouin, on trouvera qu'une déformation dans une certaine direction ne parviendra pas en général à modifier la structure électronique. Par contre, si on considère un système unidimensionnel, le niveau de Fermi sera maintenant représenté par un point dans la première zone de Brillouin. La déformation de Peierls pourra alors ouvrir une bande d'énergie interdite à ce point, c'est-à-dire qu'elle transforme notre métal en semi-conducteur. Cette situation poussa Peierls à affirmer que l'existence de métal unidimensionnel était très improbable.

La déformation de Peierls prend ainsi beaucoup d'importance dans la discussion de polymères intrinsèquement métalliques. Les polymères forment un système unidimensionnel qui rencontrera presque inévitablement ce problème.

2.2.1 Déformation dans la chaîne unidimensionnelle

Considérons une chaîne infinie d'atomes d'un même élément séparés par une distance constante a . Tous les multiples de cette distance représentent des vecteurs de translation possible de la chaîne et la cellule élémentaire dans l'espace réciproque

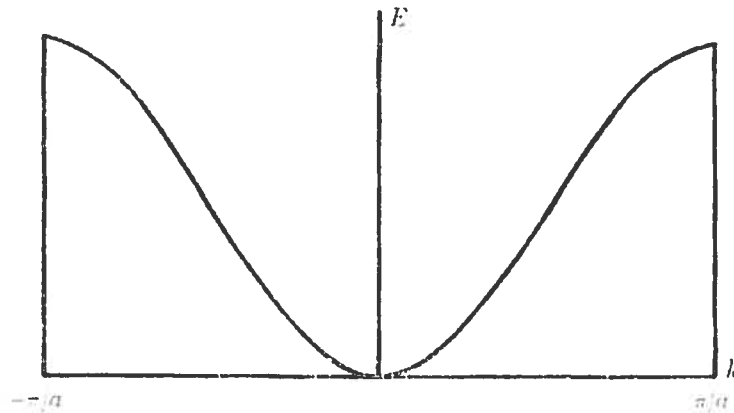


FIG. 2.4 – Bande parabolique fictive pour notre chaîne unidimensionnelle. Cette image est tirée du livre de Peierls. ^[6]

est donnée par l'intervalle $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ et ne contient qu'un seul atome. Pour la simplicité, supposons que ce système ne possède qu'une seule bande de valence à l'intérieur de sa cellule primitive. Ceci n'enlève pas de sa généralité à notre discussion, car on peut facilement la généraliser au cas avec plusieurs bandes. De plus, l'on s'intéresse d'habitude seulement à la bande occupée la plus haute en énergie (HOMO) dans l'étude de la déformation de Peierls, pour des raisons données un peu plus loin. Pour se fixer les idées, imaginons que la bande de valence de notre système ressemble à une bande parabolique comme celle de la figure 2.4.

Maintenant, considérons une petite déformation de notre chaîne correspondant à déplacer un atome à chaque distance ra . Ceci réduit immédiatement la symétrie de translation de notre chaîne. Notre cellule doit maintenant incorporer r atomes et son intervalle dans l'espace réciproque devient $-\frac{\pi}{ra} < k < \frac{\pi}{ra}$. La réduction des dimensions de la zone de Brillouin implique que nous devons maintenant replier la bande de la figure 2.4 à l'intérieur de notre nouvelle zone. La nouvelle structure de bande contient maintenant r bandes qui sont dégénérées au centre et aux frontières de la zone. On peut visualiser cette situation, dans le cas $r = 3$, dans la figure 2.5.

On peut traiter les effets du déplacement en appliquant la théorie des perturbations à notre système. La déformation du potentiel, notée $\delta V(x)$, couplera des états se situant sur la même ligne verticale dans notre structure de bande. En utilisant le formalisme des électrons quasi-libres, il y aura l'ouverture d'une bande d'énergie interdite à chaque endroit où nos bandes se croisent. La bande ainsi ouverte entre

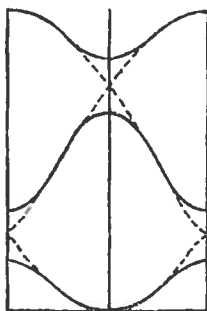


FIG. 2.5 – La courbe en pointillé représente notre bande parabolique repliée dans la première zone de Brillouin de la chaîne déformée. La courbe pleine représente la bande de la chaîne déformée. Le potentiel de déformation a ouvert des bandes d'énergie interdite au centre et aux frontières de zone.

deux bandes d'énergie E_1 et E_2 aura alors une largeur donnée par :

$$E_g = 2\sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + |V_k|^2} \quad (2.2)$$

où

$$V_k = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \delta V(x) e^{\frac{2\pi i k x}{a}} dx \quad (2.3)$$

Bien sûr, ceci correspondra à l'ouverture d'une bande d'énergie interdite de $2|V_k|$ aux endroits où les bandes se croisent. Par contre, lorsque la différence d'énergie entre les bandes est plus grande que le potentiel, celui-ci ne vient pas modifier les bandes. Le résultat net est que la déformation modifie grandement la structure de bande de notre chaîne, tel qu'illustré dans la figure 2.5 et la figure 2.6 où l'on a remis notre système en terme du vecteur d'onde de la chaîne non perturbée pour plus de clarté. On a ouvert des bandes d'énergie interdite aux vecteurs d'onde :

$$k_p = \frac{n\pi}{ra} \quad \text{où } n = 1, 2, \dots, r-1 \quad (2.4)$$

dont la largeur peut être réécrite en fonction de ce vecteur d'onde :

$$E_g = 2 \int \Psi_{k_p}^* \delta V(x) \Psi_{-k_p} dx \quad (2.5)$$

La modification du potentiel ne vient pas modifier l'énergie moyenne des deux bandes. L'énergie totale du système n'est donc pas modifiée par la déformation de Peierls si toutes les bandes sont complètement occupées. Dans ce cas, il n'y a aucune raison de s'intéresser à une déformation de Peierls, puisque celle-ci ne cor-

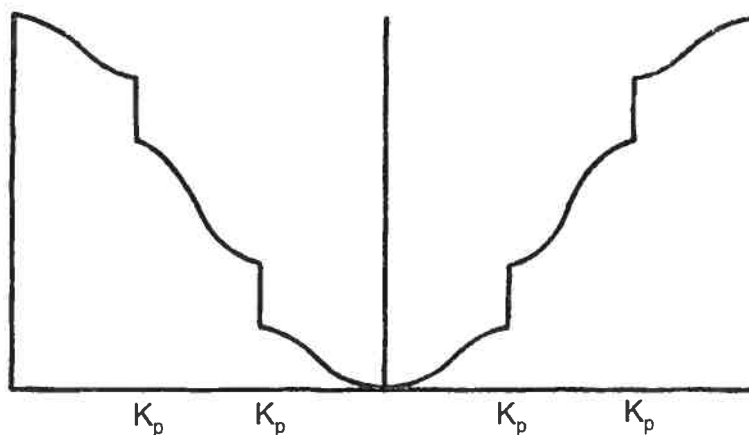


FIG. 2.6 – Bande de la chaîne déformée dépliée sur la zone de Brillouin de la chaîne originale. La déformation de Peierls à ouvert des discontinuités aux vecteurs d'onde k_p .

respond pas à une forme plus stable de notre chaîne. Sa configuration ne changera pas et ses propriétés ne seront pas modifiées. Si on inspecte la structure de bande des polyferrocènes, on s'aperçoit qu'aucune bande n'est à moitié occupée. La déformation de Peierls ne joue donc aucun rôle dans ces polymères, une information que l'on connaissait déjà simplement à partir de la nature semi-conductrice de ces polymères.

La déformation de Peierls devient vraiment intéressante dans le cas d'une bande à demi remplie. Dans ce cas, si l'un des k_p coïncide presque avec le vecteur d'onde de Fermi (k_F), les états qui diminuent en énergie sont occupés alors que ceux qui montent en énergie sont inoccupés. Le résultat est une diminution nette de l'énergie totale, ce qui rend la forme déformée plus stable et donc favorisée par rapport à la forme symétrique. En conséquence, les métaux unidimensionnels, qui possèdent toujours des bandes partiellement occupées, ne seront jamais stables, car on pourra toujours trouver une déformation avec une valeur de r pour lequel l'ouverture de la bande d'énergie interdite correspondra au vecteur d'onde de Fermi. En d'autres mots, r sera choisi de façon à ce que k_p sera égal à $2k_F$. Dans le cas du cobaltocène, on possède effectivement une bande à moitié remplie qui serait modifiée par une déformation de Peierls avec $r = 2$.

En observant l'équation 2.5 on remarque que la largeur de la bande d'énergie interdite, et donc l'ampleur de l'énergie de stabilisation, est directement proportionnelle à la déformation du potentiel engendrée par notre distorsion de la chaîne.

La déformation du potentiel est inversement proportionnelle à r , plus la distance entre les atomes déplacés est grande et moins le potentiel est modifié. Les déformations les plus importantes correspondent aux petits r . Ceci indique la marche à suivre pour minimiser l'effet des déformations de Peierls. Il faut que le vecteur d'onde de Fermi, correspondant à l'endroit où la HOMO croise la LUMO, soit incommensurable avec le vecteur de translation de la chaîne non modifiée. Dans ce cas, il faudra choisir r très grand pour que le vecteur de Peierls tombe dans la proximité du vecteur d'onde de Fermi. La largeur de la bande interdite engendrée sera alors assez faible pour être négligeable par rapport à la température de la pièce. On pourra alors considérer notre polymère comme intrinsèquement métallique, car la distribution de Fermi assurera des porteurs dans la bande de conduction.

Un dernier point assez important à considérer est la température et le mouvement associé aux fluctuations quantiques, que l'on nomme le mouvement du point zéro ^[39]. Dans la discussion précédente, on a supposé que les atomes de notre chaîne étaient immobiles. Ceci a permis de définir une configuration symétrique et une configuration déformée. Dans la réalité, les atomes sont constamment en mouvement et ce mouvement peut être assez important pour être dans l'ordre des déformations de notre chaîne. Dans ce cas, on peut imaginer que les effets de la déformation sont complètement lavés par le mouvement thermique ou du point zéro. Il faut donc faire très attention lorsque l'on discute des déformations de Peierls dans des systèmes dans l'approximation adiabatique.

2.2.2 Quelques mots sur les déformations en trois dimensions

La déformation de Peierls est beaucoup moins générale et moins importante dans les systèmes à plus d'une dimension. Dans le cas des solides en trois dimensions, notre expérience quotidienne est suffisante pour savoir que la déformation de Peierls n'empêche pas la conduction dans les métaux. La raison en est simple, en trois dimensions, les discontinuités dans la structure de bandes causées par une déformation dans une certaine direction correspondent à des plans dans l'espace réciproque. Par contre, la surface de Fermi est souvent très loin d'un plan, il faut se souvenir que, dans plusieurs métaux, elle est plus proche d'une sphère. Ainsi, il est

pratiquement impossible d'ouvrir des bandes d'énergie interdite à tous les endroits de la surface de Fermi. On conclut alors que si certaines sections de la surface de Fermi coïncident bien avec les plans de discontinuités, la structure se modifie, car on peut diminuer l'énergie, mais ceci n'est pas suffisant pour empêcher le cristal d'être métallique.

Ceci nous donne un autre mécanisme pour minimiser l'importance de la déformation de Peierls sur nos systèmes unidimensionnels. L'astuce sera dans ce cas d'utiliser une structure bidimensionnelle repliée sur elle-même, comme les nanotubes. L'idée est que plus on augmente le diamètre de notre tube, plus sa structure devra ressembler à celle de la feuille bidimensionnelle. Or, dans ce cas, les discontinuités sont des lignes droites dans l'espace réciproque, alors que le vecteur d'onde de Fermi trace maintenant une courbe complexe. Ainsi, dans la feuille, la déformation de Peierls n'est pas très importante. Cela signifie que la déformation de Peierls devrait diminuer au fur et à mesure que le diamètre de notre tube augmente.

Il ne faut pas croire que les distorsions de Peierls sont complètement absentes des cristaux tridimensionnels. On peut souvent comprendre les structures complexes des cristaux de certains éléments comme des déformations de Peierls de cristaux plus symétriques et naturels si on ne considère que les forces interatomiques. L'empilement d'atomes sphériques devrait alors toujours correspondre au réseau hexagonal compact ou cubique faces centrées. Dans le cas de l'arsenic, par exemple, on peut comprendre sa structure en considérant que les cinq états de valence de son cristal sont entourés de plans de discontinuité.

Le plus bel exemple de l'importance de la déformation de Peierls dans les systèmes tridimensionnels est celui des alliages possédant la structure- γ . Cette structure est fort complexe et possède 52 atomes dans sa cellule primitive. La structure- γ est présente dans plusieurs alliages et Hume-Rothery^[40] démontra que ces alliages correspondent toujours à un ratio d'un électron de valence pour six atomes. On peut comprendre ceci en supposant qu'il existe des plans de discontinuité qui coïncident avec une surface de Fermi possédant un nombre défini d'électrons. Ainsi, lorsque l'alliage possède le bon ratio de charge, la surface de Fermi définie est la bonne pour assurer la déformation de Peierls. Cela explique pourquoi la nature des

éléments ou leur distribution dans la cellule élémentaire de ces alliages ne sont pas vraiment importantes dans la détermination de la structure.

La déformation de Peierls est donc un phénomène quantique qui a des répercussions sur les cristaux métalliques possédant des bandes à demi remplies. Il permet d'avoir un point de vue plus complet de la complexité de la liaison métallique, qui est aussi sensible à la distribution des électrons à l'intérieur de la cellule que de celle des ions.

2.2.3 La déformation de Peierls expliqué par la fonction de réponse

Durant toute notre discussion, on n'a jamais expliqué comment la déformation se créait. On s'est contenté de mentionner que la structure déformée était plus stable et donc favorisée. Mais le processus permettant de passer de la structure symétrique à la structure déformée ne fut jamais abordé. Le but de cette section est de donner une brève introduction à ce processus, qui donne un point de vue différent sur la déformation de Peierls et ses implications.

À la base, c'est la structure électronique qui doit être le moteur de la déformation car c'est le gain d'énergie relié à la levée de dégénérescence de la HOMO qui lui donne sa stabilité. Imaginons que la densité électronique $\rho(x)$ possède des déviations $\delta\rho(x)$ par rapport à sa valeur moyenne à la position x . Ces déviations sont causées par un champ externe $F(x)$ qui peut provenir des ions ou d'ailleurs. Ces déviations doivent alors être données par la théorie de la réponse linéaire :

$$\delta\rho(x) = - \int dx' \chi(x-x') F(x') \quad (2.6)$$

où $\chi(x-x')$ est la fonction de réponse de notre système d'électron. On peut écrire cette équation dans l'espace réciproque, en prenant la transformée de Fourier, pour simplifier son expression :

$$\delta\rho(Q) = -\chi(Q)F(Q) \quad (2.7)$$

Pour que notre dérivation soit concluante, il faut trouver une expression pour la fonction de réponse. Pour ce faire, on se tourne vers la théorie des perturbations en supposant que le champ externe est suffisamment faible. La fonction de réponse peut alors être calculée et donne :

$$\chi(Q) = \frac{2}{N} \sum_k \frac{f_{k+Q} - f_k}{\epsilon_k - \epsilon_{k+Q}} \quad (2.8)$$

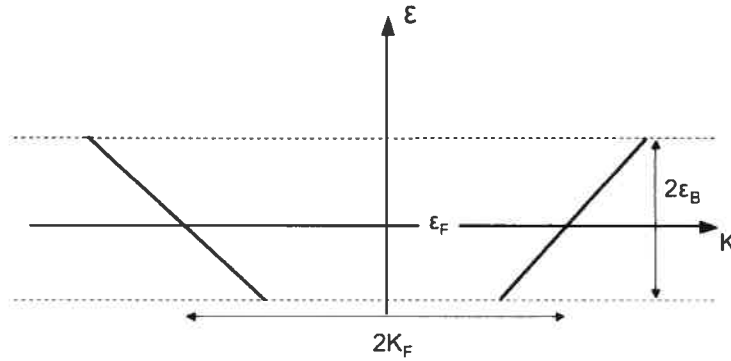


FIG. 2.7 – Approximation linéaire des bandes près de l'énergie de Fermi pour métal unidimensionnel.

où N est la densité d'états électroniques et ϵ_k est l'énergie propre de l'état de vecteur d'onde k . De même, la fonction f_k est la distribution de Fermi définie pour la température T :

$$f_k = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \epsilon_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.9)$$

On remplace la somme dans l'équation 2.8 par une intégration, en supposant qu'il y ait suffisamment d'états pour justifier un traitement continu, en introduisant la densité d'états à l'intérieur de l'intervalle dk , $D(k)dk$, telle que $\frac{1}{N} \sum_k \rightarrow \int D(k)dk$. Pour calculer la densité d'états, on suppose que notre composé est un polymère, donc un système unidimensionnel, dont la cellule élémentaire est de longueur a . Ceci donne la densité d'état :

$$D(k)dk = \frac{a}{2\pi} dk \quad (2.10)$$

De plus, on va s'intéresser seulement à la composante de Fourier associé à un vecteur d'onde de $Q = 2k_f$, car comme vu précédemment, c'est celui-ci qui est associé à la déformation de Peierls. La fonction de réponse prend donc la forme :

$$\chi(2k_F) = \frac{a}{\pi} \int dk \frac{f_{k+2k_F} - f_k}{\epsilon_k - \epsilon_{k+2k_F}} \quad (2.11)$$

On peut alors calculer sa forme explicite en utilisant une approximation pour simplifier le calcul. On va supposer que près de l'énergie de Fermi, les bandes électroniques sont linéaires. Cette approximation sera valide sur une petite région donnée par $-\epsilon_B < \epsilon_k - \epsilon_F < \epsilon_B$ où ϵ_B est choisi suffisamment petit. Il faut par contre supposer que cette région soit plus grande que la dispersion causée par la température, soit $\epsilon_B \gg k_B T$, sinon notre calcul ne tiendra pas compte de la densité électronique qui sera excitée en dehors de notre région. Voir la figure 2.7

pour visualiser cette approximation. On peut donc écrire les bandes d'énergie :

$$\epsilon_k = V_F \hbar (|k| - k_F) \quad (2.12)$$

où V_F est la vitesse de Fermi dans notre composé. Cette approximation permet de relier les deux énergies.

$$\epsilon_{k+2k_F} = -\epsilon_k \quad (2.13)$$

Cette relation permet de simplifier grandement notre intégrale, en n'oubliant pas de modifier les bornes pour satisfaire notre condition :

$$\chi(2k_F) = -\frac{a}{\pi} \int_{k(-\epsilon_B)}^{k(\epsilon_B)} dk \frac{f(\epsilon_k) - f(-\epsilon_k)}{2\epsilon_k} \quad (2.14)$$

On peut maintenant introduire la dépendance en température en transformant notre intégrant en utilisant les propriétés des fonctions hyperboliques :

$$\begin{aligned} f(\epsilon_k) - f(-\epsilon_k) &= \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k}{k_B T}} + 1} - \frac{1}{e^{\frac{-\epsilon_k}{k_B T}} + 1} \\ &= \frac{(e^{\frac{-\epsilon_k}{k_B T}} + 1) - (e^{\frac{\epsilon_k}{k_B T}} + 1)}{(e^{\frac{-\epsilon_k}{k_B T}} + 1)(e^{\frac{\epsilon_k}{k_B T}} + 1)} \\ &= \frac{e^{\frac{-\epsilon_k}{k_B T}} - e^{\frac{\epsilon_k}{k_B T}}}{e^{\frac{-\epsilon_k}{k_B T}} + e^{\frac{\epsilon_k}{k_B T}} + 2} \\ &= \frac{-2 \sinh(\frac{\epsilon_k}{k_B T})}{2 + 2 \cosh(\frac{\epsilon_k}{k_B T})} \\ &= \frac{-\sinh(\frac{\epsilon_k}{k_B T})}{1 + \cosh(\frac{\epsilon_k}{k_B T})} \end{aligned}$$

On utilise maintenant les deux identités hyperboliques :

$$\cosh(2x) = 2 \cosh^2(x) - 1 \quad (2.15)$$

$$\sinh(2x) = 2 \sinh(x) \cosh(x) \quad (2.16)$$

pour simplifier la dernière expression

$$f(\epsilon_k) - f(-\epsilon_k) = -\tanh\left(\frac{\epsilon_k}{2k_B T}\right) \quad (2.17)$$

Enfin, en utilisant l'équation 2.12 on peut faire un changement de variable d'inté-

gration pour trouver :

$$\chi(2k_F, T) = \frac{a}{\pi\hbar V_F} \int_0^{\epsilon_B} \frac{d\epsilon}{\epsilon} \tanh\left(\frac{\epsilon}{2k_B T}\right) \quad (2.18)$$

$$= \frac{a}{\pi\hbar V_F} \ln \left[\frac{1 + 13\epsilon_B}{k_B T} \right] \quad (2.19)$$

Ce résultat est significatif, car on voit que lorsque $T \rightarrow 0$ la fonction de réponse à $Q = 2k_F$ diverge. Ainsi, ce sera ce terme de Fourier qui dominera les déviations de la densité électronique, c'est-à-dire que la densité sera modulée avec un vecteur d'onde de $2k_F$. Ce résultat permet de comprendre le moteur électronique à la base de la déformation de Peierls. C'est le caractère unidimensionnel de notre système qui a permis à l'élaboration de cette divergence dans la fonction de réponse statique, car c'est elle qui a permis l'élaboration de la relation simple entre les énergies électroniques. On peut par contre se questionner sur l'influence de nos approximations : l'utilisation de la théorie des perturbations et la coupure de l'expression de l'énergie des bandes au premier ordre. La théorie des perturbations est justifiée par le caractère quasi-libre des électrons de valence, expliqué grâce au théorème d'annulation de Cohen et Heine. Le potentiel externe est donc faible dans les régions intéressantes. La deuxième approximation pour sa part limite la validité de notre résultat aux basses températures. Lorsque l'énergie thermique devient suffisante pour que l'on considère une région dans laquelle l'approximation linéaire des bandes devient inadéquate, la relation entre les énergies deviendra non valide. Dans ce cas, la divergence de la fonction de réponse n'est plus présente.

Jusqu'à maintenant, on n'a pas considéré que les électrons étaient couplés avec les modes de vibration du réseau ionique. En effet, l'interaction électron-phonon permet de coupler une déformation de la densité électronique avec les mouvements des ions beaucoup plus lourds. Si on écrit cette interaction comme un hamiltonien perturbatif, on trouve :

$$H_{e-p} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_Q g(Q) u(Q) \rho_{-Q} \quad (2.20)$$

où $g(Q)$ est le paramètre de couplage électron-phonon, $u(Q)$ est le mode de déplacement des ions et ρ_{-Q} est la densité électronique associé au vecteur d'onde $-Q$. Cette interaction vient modifier la fréquence d'oscillation des phonons $\omega(Q)$ que

l'on peut écrire en fonction de leur fréquence sans couplage $\omega_0(Q)$.^[41]

$$\omega^2(Q) = \omega_0^2(Q) \left[1 - \left(2 \frac{2g^2(Q)}{\hbar\omega_0(Q)} \right) \chi(Q, T) \right] \quad (2.21)$$

Il est intéressant de voir que la fréquence a la possibilité d'être imaginaire, car le terme entre crochets peut devenir négatif. Une fréquence de phonon imaginaire signifie que le réseau ionique est instable à ce mode de vibration. En d'autres mots, l'énergie décroît lorsque l'on déplace les ions dans les directions de ce mode. Dans ce cas, la structure utilisera ce phonon pour se déformer et minimiser son énergie. Comme on l'a vu précédemment, lorsque l'on diminue la température la fonction de réponse augmente pour tendre à l'infini lorsqu'on atteint le zéro absolu. Dans notre équation, la fréquence du phonon deviendra imaginaire lorsqu'on abaissera la température passé une certaine température de transition que l'on nommera la température de Peierls (T_P). Cette température se calcule en remplaçant l'équation 2.19 dans l'équation précédente et en posant le terme entre crochets à zéro.

$$k_B T_P = 1.13 \epsilon_B e \frac{-\pi \hbar^2 V_P \omega_0(2k_P)}{2u \eta^2(2k_P)} \quad (2.22)$$

Le traitement par la théorie de la réponse linéaire statique a permis de comprendre les détails de la transformation de Peierls. L'instabilité de la structure électronique est communiquée au réseau ionique par le ramollissement d'un mode de vibration. De plus, comme la fonction de réponse dépend fortement de la température, on peut conclure que la déformation de Peierls ne peut se produire qu'à une température inférieure à une température que l'on a calculée. La bande d'énergie interdite ainsi ouverte correspondra à celle calculée précédemment.

CHAPITRE 3

ARTICLE : THEORETICAL STUDY OF METALLOCENE BASED POLYMERS

Ce chapitre est composé de l'article discuté précédemment. Il est présentement toujours en préparation mais il va être soumis à la revue *Journal of Physical Chemistry*. En tant que premier auteur, j'ai réalisé la majorité des calculs grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à base d'ondes planes et de pseudopotentiels. J'ai écrit une première version qui fut modifiée pour incorporer les améliorations suggérées par les co-auteurs : Michel Coté, Matthias Ernzerhof et François Goyer. Ce dernier a contribué aux calculs sur les dimères et quelques calculs sur les dimères.

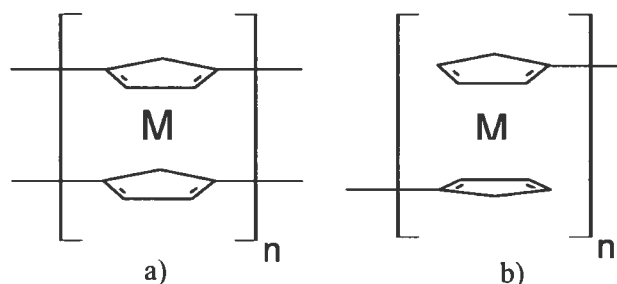


FIG. 3.1 – Structures of : a) polyferrocene-*cis* and b) polyferrocene-*trans*, where $M = \text{Fe}$ or Co and $n = \infty$.

Linked metallocenes species have attracted intense interest in the last decades, because these mixed-valence species offer a good template to investigate the electron transfer between separated metal centers. Considerable efforts have been focused on ferrocene and ferrocenium based systems, in part because of their chemical stability and the ease of their functionalization, enabling easy elaboration of chemical pathways for synthesizing desired products. These studies lead to envision many interesting applications for such species, ranging from conducting polymers to interesting ferrimagnets^[42]. However, theoretical investigations of the electronic structure of ferrocene-based polymers are very limited. This might be due to the fact that few studies report the formation of compounds containing large numbers of metallocene units. To the best of our knowledge, the largest oligomer produced until now incorporates 25 ferrocene units^[33]. At this size, the properties of the oligomer approach that of an infinite polymer. The latter system being simpler to analyze and study theoretically because of the additional symmetry.

In this paper, we study linear ferrocene and cobaltocene based polymers with Kohn-Sham density functional theory. Two conformations were chosen. The first is called polyferrocene-*trans* throughout this paper and corresponds to the infinite extension of the biferrocene ($\text{Fv}(\text{FeCp})_2$) dimer. The second is called polyferrocene-*cis* and is the extension of the bis(μ -fulvalenediyl)diiron (Fe_2Fv_2) dimer. These two structures are illustrated in figure 3.1. Only the minimal number of monomers were considered in each cell, one for the *trans* and two for the *cis* to insure linearity. Hence, we considered the fully symmetric form of the two polymers. For the cobaltocene polymer, which turned out to be metallic, the unit cell was further enlarged to study the Peierls deformation expected for 1D metals.

3.2 Computational Methods

The plane-wave pseudopotential implementation of Kohn-Sham density-functional theory (DFT) provided within the Abinit package^[35], was used to investigate these novel polymers. The exchange-correlation energy was calculated in the local density approximation (LDA), using the Teter-Pade parametrization which reproduces the Ceperley-Alder interpolation formula^[43]. This functional was found to give reasonable results for the equilibrium structure of ferrocene^[44]. Certain results were verified using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized-gradient approximation^[45]. The pseudopotentials were generated with the FHI98PP package^[46], following the Hamann scheme^[19]. Their portability was fully tested on the crystalline structure of each element and on the structure of the monomers, without including spin degrees of freedom for ferrocene because of its closed-shell structure. For the cobalt pseudopotential, a nonlinear core-valence exchange-correlation correction was included with a partial core of radius 0.9 bohr. As has been stated by others, this correction "is of crucial importance for an accurate description of magnetization energies [...] because in 3d transition metal atoms the 3d valence states overlap significantly with the 3p semicore states"^[47]. The magnetization of the cobalt atom was considered, because it possesses an open-shell structure which could have important consequences for the electronic structure of polycobaltocene. The portability of this pseudopotential was tested on α -Co and the results were acceptable: 0.2 % error on cell parameters, a total magnetization of $3.2 \mu_B$ while it is found to be 3.44 experimentally. Furthermore, the band structure is quite close to the one obtained by earlier investigations^[48]. We also tested the monomer equilibrium structure and found satisfying results, as presented in the supplementary information.

In the case of ferrocene (cobaltocene), numerical convergence of the total energy within 1 mHa/atom was reached for a number of plane-waves in the basis-set corresponding to a kinetic energy cutoff of 30 (50) Ha and a sampling of the Brillouin zone using 8 (24) k -points generated on a Monkhorst-Pack shifted grid^[49], but symmetry was used to reduce the number of k -points necessary. The increase of the basis set size for cobaltocene is explained by the inclusion of a localized core density in the pseudopotential. Similarly, a finer k -point sampling was necessary because

the fully symmetric form of polycobaltocene was found to be metallic.

The Abinit package is a solid-state oriented code, which works with Born-von Karman periodic boundary conditions in all directions. This implies that within Abinit one does not calculate the electronic structure of a single polymer, but rather the electronic structure of an uniform array of polymers. To minimize the effect of the unwanted inter-polymer interaction, one can simply increase the spacing between polymers, which decreases the overlap between neighboring polymers. To properly address this problem, we made a convergence study of the band gap with increasing perpendicular lattice vectors. Convergence was reached at 15 angstroms inter-polymer separation.

The polymers have been initialized in a linear conformation and have been fully optimized. The linearity implies that the monomers are eclipsed in the *cis*-polymer structure and staggered with an angle of 36° in the *trans*-polymer structure. All the polymers are considered uncharged. Although we did not constrained our calculations to the coplanar structure of the rings, the coplanar symmetry was never broken during the optimization, for the polyferrocenes and was distorted for the polycobaltocenes. The slight bending of the hydrogen atoms, by $\sim 1.2^\circ$, proposed by Coriani and al.^[44] for the monomer was not observed in our calculation and would not change significantly the electronic properties of the polymers.

Furthermore, the Gaussian 03 code^[34] was used to calculate the equilibrium structure of the monomers, since it is optimized for molecules and represents the wavefunctions with a gaussian basis set. The basis used was Lanl2dZ^[50-52]. The exchange and correlation functionals used where once again LDA and PBE to be able to compare to our previous results. The dimmers where considered anti-ferromagnetic (singlet) because a study of different conformation found that it was the most stable form of these molecules. This is consistent with the result that the polymers favours an anti-ferromagnetic configuration. This allowed us to investigate the effects of the pseudopotentials by comparing the structures with the monomers. We concluded that our pseudopotentials are reliable.

3.3 Results and Discussion

3.3.1 Polyferrocene polymers

Kohn-Sham calculations are able to satisfactorily reproduce the structure of the ferrocene monomer and dimmers. This is apparent in table 3.1, in which selected bond lengths are listed for both calculated and experimental structures. The structure of the ferrocene monomer obtained with LDA is within 0.02Å of the results generated with coupled-cluster single determinant method by Coriani ^[44]. Similarly, the geometry of the Fe₂Fv₂ dimer gives satisfactory results when compared to X-ray diffraction results from Lichtenberger ^[32].

The fully relaxed structure of the polyferrocene polymers closely resembles the equilibrium structure of the ferrocene molecules. The bond length between two adjacent carbon cycles, and the distance between consecutive iron atoms, in the polymers are equal with the corresponding lengths in the dimmers. This suggests that the ligand-mediated pathway for metal-metal communication, suggested by Lichtenberger, is not modified when passing from the molecule to the infinite polymers. This can be verified by comparing the crystal orbitals of the energy bands of the polymers with the molecular orbitals of the dimmers. Both are similar, presenting contributions from the iron 3*d* orbitals and ligand π orbitals. They are represented in the supplemental information.

The band structures of both polymers are illustrated in figure 3.2. The band gap of polyferrocene-*cis* is found to be 1.55 eV within the LDA formalism, while it is 2.22 eV for polyferrocene-*trans*. This 0.67 eV increase in the band gap can be understood with the tight-binding method. The distance between monomers is smaller in the -*cis* configuration, leading to bigger overlap integrals. In turn, this signifies that the dispersion of the bands in the -*cis* form is superior to the dispersion in the -*trans* form. This argument is validated by the close resemblance of both band structures, if we take into account the folding of the bands caused by the double cell of polyferrocene-*cis*. The only differences are the dispersion and relative shifts of the bands, which is caused by the change in potential in the region of the metal *d* orbitals. The bands near the Fermi energy possess strong metal *d*

orbital components, which explains the preponderance of shifts in this region.

Typically, the LDA approximation underestimates band gaps within a maximum error of ~ 1 eV. The real band gap of these polymers are expected to lie in the range of two to three eV. This is nothing unusual, the band gaps of most organic polymers are in this range. Moreover, their band gaps are indirect; the minimum of the conduction band is at Gamma for the *-cis*, while the maximum of the valence band is at the zone edge. It is the contrary for the *-trans* form. This implies that these polymers cannot form light-emitting diodes like polymers with similar band gaps e.g. polythiophene.

It is interesting to note that Fe_2Fv_2 possesses a HOMO-LUMO separation of 1.97 eV, while it is 2.64 eV in $\text{Fv}(\text{FeCp})_2$. This corresponds to a increase of 0.67 eV; which is quite similar to the behaviour in the polymers. In fact, this similarity continues if one inspects the molecular orbitals of the dimmers, see supplemental information. The crystal orbitals of the polymers closely resembles that of the dimmers, if one considers a double cell, and are associated with the same energy levels. The orbitals of the dimmers are distorted by end effects, which can explain the small differences in their energy separation.

3.3.2 Polycobaltocene

Despite its lower stability, cobaltocene-based polymers could be an interesting alternative to the ferrocene-based polymers: the unpaired electron of cobaltocene should lead to interesting properties. Once again, the structure of the polymers closely resembles the structure of the monomer, as shown in table 3.2. The equilibrium distance of the cobalt-carbon bond is found to be smaller by 0.035 Å in the polymer than in the monomer. This difference is within the error associated with the difference in the basis, e.g. plane waves vs. gaussians. The distance between metal atoms in polycobaltocene-*cis* is comparable with its value in polyferrocene-*cis*, being 0.022 Å larger. On the contrary, this distance is 0.434 Å larger in polycobaltocene-*trans* than in polyferrocene-*trans*. This increase is primarily due to the fact that cobaltocene possesses a larger distance between carbon rings; which becomes a factor in the metal-metal distance of the *-trans* form.

	Abinit-LDA		Gaussian-LDA				Ferrocene ^[b]
	-cis	-trans	Ferrocene	Fe ₂ Fv ₂	Fv(FeCp) ₂	Fe ₃ Fv ₂ ^[a] (exp.)	
Fe-Fe	3.922	5.072	N/A	3.932	5.056	3.984	N/A
Fe-C ₅	1.633	1.629	1.634	1.624	1.620	1.654	1.655
Fe-C*	2.036	2.033	2.037	2.029	2.026	2.053	2.056
C-C ^{[b],*}	1.456	1.427	1.444	1.443	1.445	N/A	1.436
C-H*	1.088	1.088	1.092	1.091	1.092	N/A	1.077
C-C ^[c]	1.456	1.445	N/A	1.454	1.443	1.476	N/A

^[a] Experimental equilibrium structure for Fe₂Fv₂ from Lichtenberger and al.^[32]
^[b] Equilibrium structure in eclipsed conformation calculated with CCSD by Coriani and al.^[44]
^[c] Mean bond length between carbon atoms in one cycle.
^[d] Bond length between two neighbouring carbon cycles.
* All these quantities are mean values for one unit.

TAB. 3.1 – Equilibrium structure of the ferrocene-based polymers, of the ferrocene monomer and of the dimmers, all calculated within the LDA. The bond lengths are in angströms.

	Abinit-LDA		Gaussian-LDA		
	polycobaltocene- <i>cis</i>	polycobaltocene- <i>trans</i>	Cobaltocene	Co ₂ Fv ₂	Fv(FoCp) ₂
Co-Co	3.944	5.506	N/A	4.172	5.773
Co-C ₅	1.669	1.682	1.712	1.683	1.680
Co-C*	2.065	2.076	2.100	2.076	2.074
C-C ^{[a],*}	1.433	1.431	1.441	1.445	1.441
C-H*	1.088	1.085	1.093	1.092	1.091
C-C' ^[b]	1.431	1.418	N/A	1.413	1.388

^[a] Mean bond length between carbon atoms in one cycle.
^[b] Bond length between two neighbouring carbon cycles.
* All these quantities are mean values for one unit.

TAB. 3.2 – Equilibrium structure of the cobaltocene-based polymers, of the cobaltocene monomer and of the dimmers, all calculated within the LDA. The bond lengths are in angströms.

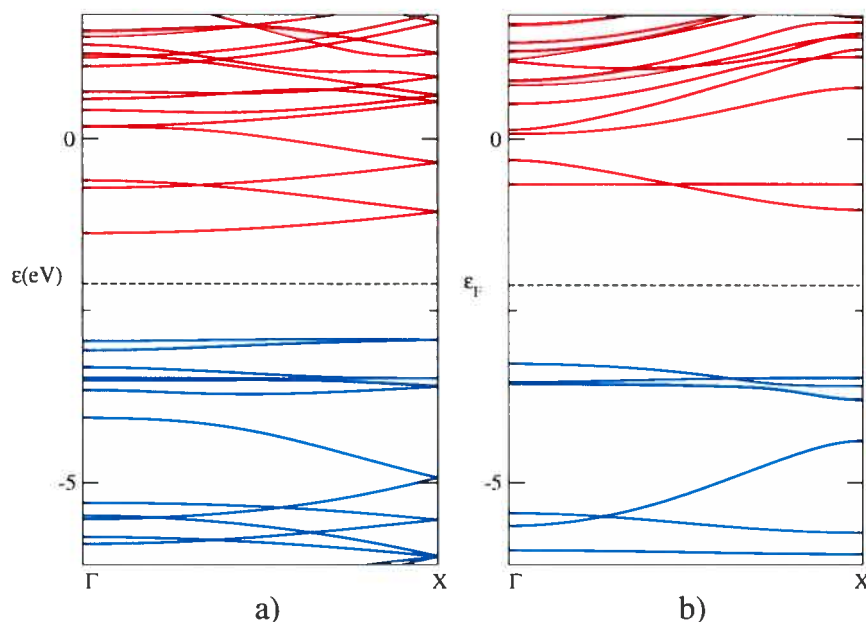


FIG. 3.2 – LDA band structure of : a) polyferrocene-*cis* and b) polyferrocene-*trans*. The unit cell of the *cis* form possesses two monomers, which causes the zone folding. They possess indirect band gaps (between X and Γ) of value : a) 1.55 eV and b) 2.25 eV.

In the polymers, the equilibrium structure possesses non-planar carbon cycles, which is not apparent in the selected bond lengths of table 3.2. The carbon atom bonding with another cycle is slightly above the plane of the other carbon atoms, with a dihedral angle of 15.5° for the *-trans* conformation. This lower symmetry cycle is repeated throughout the polymers. In the *-cis* form, the deformation is smaller and is associated to a dihedral angle of 1.7° . The geometry of the dimmers exhibit the same phenomenon. For $\text{Fv}(\text{FcCp})_2$, only the inner cycles present this deformation with a dihedral angle of 17.22° , while in Co_2Fv_2 the deformation is present in all the cycles with an angle of 11.05° . It is apparent that end effects amplify the deformation of the carbon cycle in Co_2Fv_2 , while these effects are responsible for the non-deformed exterior rings in $\text{Fv}(\text{FcCp})_2$.

These deformations of the carbon rings can explain the increased Co-Co distance in the dimmers. The deformation being non-symmetric in these small molecules, a stronger interaction between the cobalt and carbon atoms is possible at the least deformed side of the rings. This shifts the cobalt atom away from the center of the rings. In the polymers, the deformation of the rings are symmetric and the cobalt lies in the center of the rings. The presence of this distortion in the dimmers

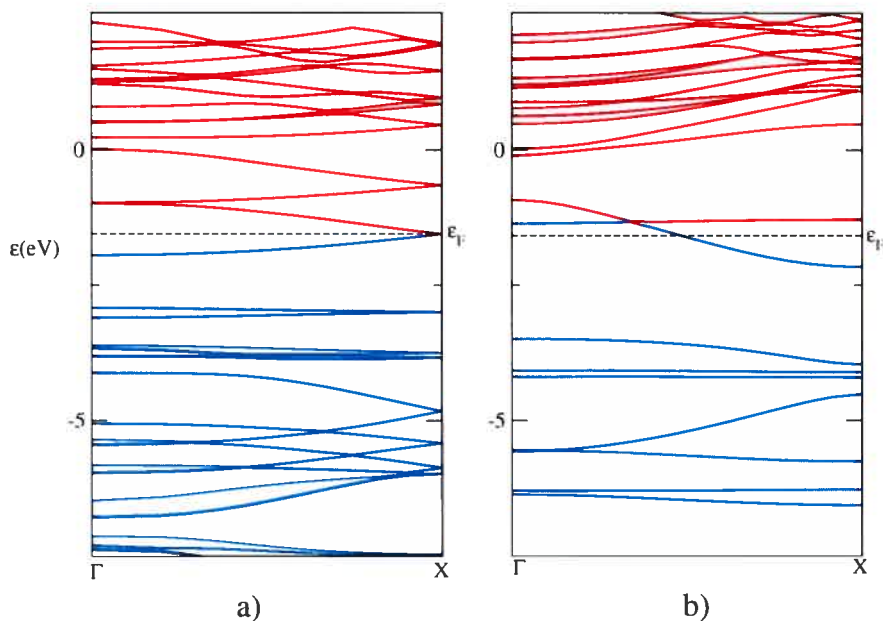


FIG. 3.3 – LDA band structure of : a) polycobaltocene-*cis* and b) polycobaltocene-*trans*. These polymers are metallic because of the open-shell nature of cobalt.

suggests it is not a solid-state effect, but rather a Jahn-Teller type distortion.

The band structure of the cobaltocene-based polymers are illustrated in figure 3.3. Both polycobaltocenes are found to be metallic. The band structure of these polymers corresponds almost perfectly to the band structures of the polferrocenes : the differences being once again bandwidth and relative shifts due, this time, to occupation of additional bands. This confirms that the bands are rigid and that we can tailor the band gap simply by changing metallic elements to increase (or decrease) the number of electrons in our system, effectively choosing the occupation of this set of rigid bands. There are three potential problems in this picture : the relative shifts can change our predictions for the band gap, the other metallocenes are less stable meaning that they might be difficult to synthesize, and finally Peierl's deformation will distort metallic polymers, as we will see later. The second and third problems can be addressed and potentially solved by considering a ferrocene-based polymer doped with other metallocenes moieties. Nonetheless, the simplicity incurred by the rigid bands and the possibility to change metal atoms can form a powerful tool to produce polymers with tailored band gap.

The cobaltocene monomer has an unpaired electron. It is therefore a paramagnetic molecule that possesses a total magnetization of $1 \mu_B$. Hence, the cobaltocene-

based polymers form a linear chain of spins, which can lead to interesting properties. To open the discussion on the magnetic properties of this kind of polymers, using LDA, we calculate the various magnetic structures of polycobaltocene-*trans*. Since we are dealing with a linear lattice, all spins are collinear. These results are displayed in table 3.3. Initializing the polymer in a ferromagnetic conformation leads to a final structure without magnetization that does not have an anti-ferromagnetic order. This conformation is probably related to a delocalization of the spins. The most stable form was found to be the anti-ferromagnetic form, with a decrease of total energy of 7.24 meV compared both to the ferromagnetic and the calculation without spin degree of freedom. The bands and Fermi level were not modified by changing from one spin configuration to another. These results should be considered only as an indication of the magnetic structure of these polymers. More complete theories need to be considered, like Hubbard theory and LDA+U^[36], to fully understand and model the magnetic behaviour of such polymers.

	Total energy (Ha)	ΔE^* (meV)
Without spin freedom	-100.3085103	7.237
Ferromagnetic	-100.3085103	7.237
Anti-ferromagnetic	-100.3087763	0
* Difference in energy between the conformation and the anti-ferromagnetic conformation.		

TAB. 3.3 – Energies of the various magnetic structures of polycobaltocene-*trans* within the LDA.

The metallic polycobaltocenes are subject to a Peierls deformation corresponding to a dimerization within the polymer chain, e.g. a deformation corresponding to move every $r = 2$ monomers by a small amount. This is apparent from the band structures presented earlier. To model such a geometry, we need two cobaltocene units within the unit cell. In polycobaltocene-*cis* the unit cell was already doubled to preserve the linearity of the polymer : the preceding Peierls distortion will open a band gap at the zone edge. In this case, we need only break the initial symmetry, by manually displacing one of the monomers, to precipitate the distortion in our geometry optimization. This results in the distorted geometry presented in table 3.4, which lead to the band structure in figure 3.4. A 0.43 eV direct band gap was opened at the zone edge. The Peierls distorted polymer is 28.7 meV more stable

than the metallic form.

Our polymer now possesses two C-C' links of different bond lengths. Two cobaltocene units linked by the smallest of these bonds is called a dimer, although the real dimers display longer bond length. We choose such a definition, because it is more intuitive. The difference incurred in the bond lengths are called displacements. It is apparent in table 3.4 that the Peierls deformation has incurred different displacements within the polymer. The carbon rings possess a displacement of 0.054 Å in polycobaltocene-*trans*, which is close to the displacement found in *trans*-polyacetylene. One must be wary of our definition of the displacement because it corresponds only to the difference in bond length and not a projection of this difference along the polymer axis as in many sources. This displacement is smaller in the -*cis* form, being only 0.032 Å. Interestingly, the cobalt atoms are shifted further apart in the deformed polymers. The displacements of the cobalt atoms is one order of magnitude greater than the displacements incurred in the carbon rings, as seen in table 3.4. In this case, the dimerization of the polymers is apparent because the Co-Co distance stabilizes at the same distances found in the cobaltocene dimers. This is again explained by the lowering of the symmetry which favours an off center cobalt atom.

This dual deformation, cobalt migration away from the centers and the dimerization within the carbon chain, is completely entangled and leads to an interesting phenomenon to study. Further calculations could be attempted to decouple each contribution, to understand which deformation is responsible for the opening of the band gap. Such calculations could bring a better control of the Peierls deformation within these types of polymers. If the leading mechanism originates from the carbon rings, this distortion could be minimized by changing the structure of the carbon backbone.

In the case of polycobaltocene-*trans*, the unit cell only incorporates one monomer. To model the Peierls deformation, we must double the unit cell leading to a band folding similar to the one seen in the -*cis* form. While doubling our cell, a small displacement of the second monomer was included to break the initial symmetry. The Peierls deformation in this polymer leads to a direct band gap of 0.61

	polycobaltocene- <i>cis</i>			polycobaltocene- <i>trans</i>		
	Intra	Inter	ΔU	Intra	Inter	ΔU
Co-Co	3.820	4.076	0.256	5.264	5.718	0.454
C-C'	1.415	1.447	0.032	1.383	1.437	0.054

TAB. 3.4 – Modified bond length in the Peierls distorted polycobaltocenes. The displacement of the monomers is noted ΔU and corresponds to the difference in the bond lengths and not a projection of this displacement in the polymer axis. The structure of individual monomers are not modified.

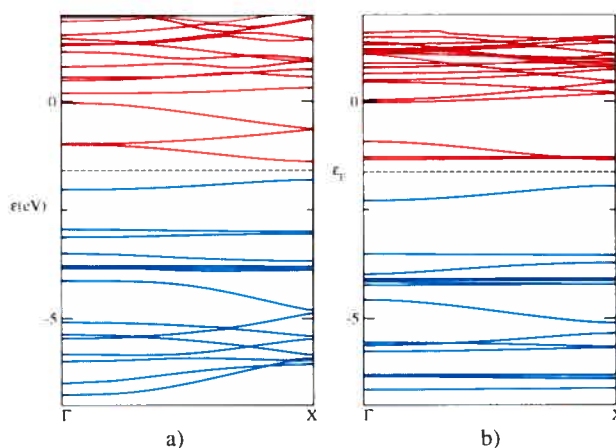


FIG. 3.4 – LDA band structure of the Peierls deformed : a) polycobaltocene-*cis* and b) polycobaltocene-*trans*. They possess direct band gaps of value : a) 0.43 eV and b) 0.61 eV.

eV, which is larger than the one found in the case of the -*cis* form, and is seen in figure 3.4. This distorted geometry is resumed in table 3.4 and lies 27.7 meV under the anti-ferromagnetic structure presented earlier. The displacement in this structure are twice as large as for polycobaltocene-*cis*. This is consistent with the bond lengths found within the cobaltocene dimers.

We did not evaluate the Peierls transition temperature associated with these polymers, this quantity being extremely sensitive to the electron-phonon coupling and would not be accurately calculated. The interest in these polymers will greatly depend on this transition temperature. If it is significantly lower than the room temperature, the polycobaltocenes can be used in daily applications as intrinsically metallic polymers, such as transparent electrodes. On the other hand, if the Peierls transition temperatures associated with these polymers are greater than the room temperature, as the one associated with *trans*-polyacetylene^[53], these low gap

polymers can be used for new solar-cells.

3.3.3 Cobaltocene doped polyferrocene-*trans*

As mentioned previously, the rigid bands displayed in these types of polymers can be used to tailor the band gap of novel conformations. In order to circumvent the low stability of the other metallocenes, which might complicate the synthesis of pure polymers based on these compounds, one can imagine simply using them to dope polyferrocenes. This gives a flexible scheme by which one can tailor the electronic properties of these polymers. As a proof of concept, we calculated the equilibrium structure of a cobaltocene doped polyferrocene-*trans*. As before, we constructed a linear chain in which the unit cell contained one ferrocene unit and one cobaltocene unit, corresponding to a very high doping of 50%. This doping was chosen because it corresponds to the smallest unit cell.

In this case, the carbon cycle of the cobaltocene still exhibits non-planar conformation, with a dihedral angle of 7.8° . The distance between metal centers is 5.24 Å and the C-C' bond length is 1.432 Å. All the other bond lengths are equal to their value in each corresponding polymers. The band structure associated with this polymer is illustrated in figure 3.5. Yet again, we find an intrinsically metallic polymer. If we compare this band structure with polcobaltocene-*cis*, because we have doubled the unit cell which corresponds more closely to the folded bands, we find that we only reduced the occupations of the bands by one electron. The dispersion has decreased, since we are in the -*trans* and this leads to less overlap, and small relative shifts has changed where the bands meet. A similar comparison can be made with polferrocene-*cis*, where we find we added an electron. Once again, a Peierls deformation is possible for this structure, but this deformation will now correspond to a small displacement within four units, giving rise to a smaller effect than in cobaltocene. The band gaps and the Peierls transition temperature are expected to have decreased.

A full investigation of the effects of doping in a wide range of cobaltocene concentrations is desirable to understand the behaviour of such systems. A study of defects within this structure, like the creation of cobaltocene paires, should also

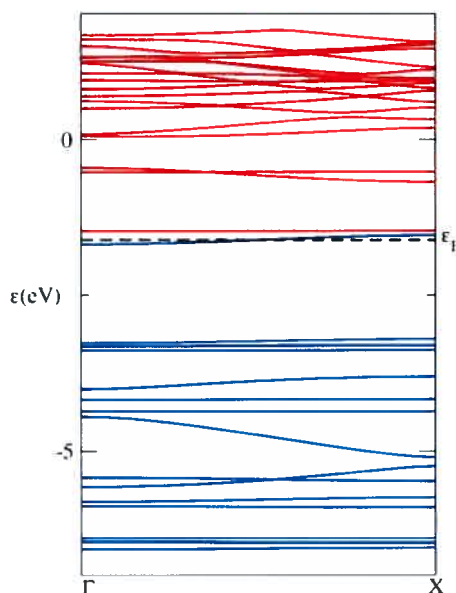


FIG. 3.5 – LDA band structure of the cobaltocene-doped polyferrocene-*trans*.

provide necessary information on the thermodynamics and kinetics of defects in this structure. Their effect on the electronic structure can play a key role in the applications of such polymers. Finally, the study of the magnetic structure of this polymer is interesting, because the cobaltocene units are now placed between ferrocene which would change to hopping terms in Hubbard theory.

3.4 Conclusion

Despite the charge delocalization in the ferrocene dimmers, the electronic properties of the polyferrocenes are uninteresting. They are found to be indirect semiconductors with typical band gaps for organic polymers. On the other hand, the experimental efforts directed towards to synthesis of such polymers are justified by the potential to tailor the band gap of such systems by doping. The set of rigid bands displayed by polyferrocenes gives a framework to customize such polymers by incorporating other species of metallocene. The stability of ferrocene can then be added to the other interesting properties of such species.

It was also found that polycobaltocenes are one dimensional metallic systems that undergoes Peierls deformation. This distortion can be visualized as a dimerization of the chain and opens a small direct band gap. These polymers could be useful

in the fabrication of LEDs as polythiophenes. These polymers are found to exhibit antiferromagnetic order, although a LDA+U calculation could shed more light on the magnetic properties of cobaltocene-based polymers, which is very interesting in the hopes of spintronic applications^[54].

Much still needs to be done in the study of this sort of polymers. Firstly, a study of the stability of metallocene doped polyferrocenes would address the possibility of synthesizing such polymers. Finally, more linear structures should be theoretically investigated to efficiently direct the efforts towards the synthesis of interesting polymers.

3.5 Acknowledgments

This work was supported by grants from the FQRNT, NSERC and depended on resources from the RQCHP and the Université de Montréal.

CHAPITRE 4

ÉTUDE DE LA VARIATION DE LA LARGEUR DE LA BANDE INTERDITE DANS LES POLYMÈRES PONTÉS

4.1 Le polythiophène et le polythiophène ponté

Dans le chapitre précédent, j'ai mentionné que l'un des intérêts de recherche du groupe de Michel Côté était l'étude des polymères dans le dessein de découvrir un polymère intrinsèquement métallique. Plusieurs autres membres de notre groupe ont participé à cet ambitieux projet en étudiant des systèmes aux propriétés prometteuses. Le nombre d'étudiants ayant contribué aux calculs de polymères de toutes sortes est amplement justifié par la diversité toujours croissante des réactions permettant de synthétiser de nouvelles classes de polymères. Parmi ceux-ci, les polymères conjugués ont attiré beaucoup d'attention depuis la découverte de la conduction dans le polyacétylène dopé. Bien que la conduction ne soit pas reliée à un processus de conduction par bandes, ce type de polymères est très intéressant pour l'élaboration d'un polymère intrinsèquement métallique car il possède une petite bande d'énergie interdite, environ 1.5 – 2.0 eV, qui dépend fortement de la structure du polymère. De plus, la délocalisation des électrons π sur les cycles de carbone peut permettre un transport par bande des électrons si l'on étend cette délocalisation sur tout le polymère. Il faudra par contre vaincre la déformation de Peierls par une des stratégies présentées précédemment.

La beauté de ces polymères se comprend aussi grâce à notre objectif. Le but de notre recherche est de comprendre le lien entre la structure chimique des polymères et leurs propriétés électroniques. Les polymères conjugués permettent une étude détaillée des effets qu'apportent des variations chimiques et structurales. Par variation chimique, je veux évoquer toutes les transformations qui consistent à remplacer un élément par un autre dans la structure de ces polymères. Ce sont donc des effets provenant de la nature des espèces présentes ; des effets comme la distribution de la charge dans le polymère qui dépend de l'électronégativité des espèces, le nombre d'électrons libres contribué aux orbitales π , etc. De plus, plusieurs études

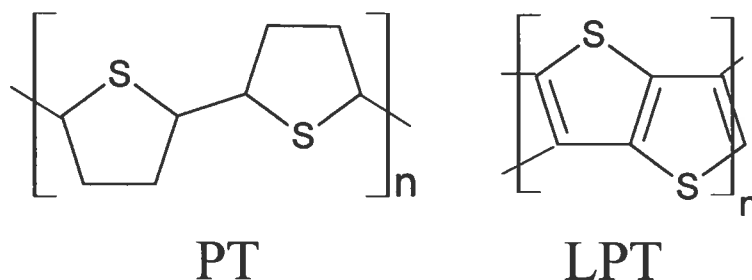


FIG. 4.1 – La structure du polythiophène (PT) et du polythiophène ponté (LPT).

montrent que les variations structurales sont importantes sur la nature des propriétés électroniques dans ces polymères. L’alternance des longueurs de liens dans ces polymères, qui correspond à une déformation de Peierls, détermine presque complètement la largeur de la bande interdite. On peut donc imaginer des configurations visant à diminuer cette variation des longueurs de liens pour diminuer la bande interdite.^[55, 56]

Dans notre groupe, c’est Simon Pesant et Sébastien Langevin qui se sont penchés sur ce type de polymère. Leurs études ont été réalisées de concert avec les efforts expérimentaux du groupe de Mario Leclerc, professeur à l’université Laval. Ils ont calculé les propriétés électroniques et optiques de plusieurs polymères qui étaient des variations apportées sur la base du polythiophène. Le polythiophène (PT) est un polymère conjugué qui incorpore un atome de soufre dans le cycle de carbone, voir la figure 4.1. Une conduction similaire à celle du polyacétylène a déjà été trouvée dans ce polymère. En 2003, Oyaizu et al.^[57] ont rapporté la synthèse d’un nouveau type de PT qui possédait un atome de carbone supplémentaire permettant de lier les cycles ensemble. Ce nouveau type de polymères fut nommé ”ladder-polythiophene” (LPT) dont la traduction française est le polythiophène ponté. Les auteurs rapportent des résultats théoriques et expérimentaux qui suggèrent que la largeur de la bande d’énergie interdite de ce polymère est inférieure de 0.53 eV par rapport à celle du PT. Ils expliquent cette diminution par la plus grande uniformité des longueurs de liens dans le LPT.

La diminution de la bande d’énergie interdite dans la version pontée de ce polymère était un pas dans la direction de l’élaboration d’un polymère intrinsèquement métallique. Simon et Sébastien ont alors considéré plusieurs versions de ce poly-

mère ponté, en faisant varier le soufre pour d'autres éléments. Ils ont découvert un polymère intrinsèquement métallique, formé de bore et d'azote, qui semble être un candidat très prometteur pour résister à la déformation de Peierls : son caractère métallique ne provient pas d'un croisement de bande, mais plutôt par un chevauchement de la région de Fermi. Par contre, un élément de leur calcul a attiré l'attention du groupe. Le polythiophène ponté possédait selon les calculs LDA une bande d'énergie interdite plus grande que celle du PT. Le résultat contraire à celui présenté dans la littérature. Il fallait donc étudier de plus près ces polymères pour comprendre les variations de leur bande d'énergie interdite.

Ma contribution à ce projet fut de recalculer les propriétés du PT et du LPT en utilisant une fonctionnelle incorporant de l'échange exact. Cette fonctionnelle, se nommant la B3LYP, permet de mieux traiter la déformation de Peierls dans ces systèmes. Les calculs avec cette fonctionnelle montraient que la bande d'énergie interdite du LPT était effectivement plus grande que celle du PT, même si la différence entre ses longueurs de liens était plus petite. Cette confirmation vient appuyer les calculs de Simon et infirmer la théorie habituelle qui relie la différence de longueur de lien à la largeur de la bande interdite. Il fallait donc réexaminer cette théorie dans le cas des polymères pontés, ce que nous fîmes Simon et moi.

En vérifiant la littérature, on a découvert que la diminution de la bande d'énergie interdite, lorsque l'on passe d'un polymère à sa version pontée, est un phénomène souvent rencontré. C'est le cas pour le polyfluorène, le polycarbazole et le poly(*p*-phénylène).^[58, 59] Ces polymères ne sont pas planaires, ils possèdent un angle diédral d'environ 27° entre chaque cycle. Cet angle provient de la répulsion électrostatique entre les atomes d'hydrogène compris dans sa structure. Le phénomène à la base de la diminution de la bande interdite dans ces polymères peut être compris facilement. La modification de la structure apporte un nouveau lien entre les cycles, en supprimant un atome d'hydrogène par cycle, qui force le polymère dans une configuration planaire. Dans la forme planaire, les orbitales π peuvent interagir entre elles, ce qui mène à une augmentation de la dispersion de ces bandes. La bande d'énergie interdite est donc réduite. Ce phénomène ne peut pas agir dans notre cas, car la structure de PT est déjà planaire. Il ne faut donc pas faire de

parallèle entre le comportement de LPT avec les autres polymères pontés.

Notre étude a montré que c'est le changement de symétrie entre les deux types de polythiophène qui est responsable de l'accroissement de la bande d'énergie libre. En observant le PT, on s'aperçoit que les atomes de carbone forment une structure ressemblant à des segments de polyacétylène-*trans* connecté par une section ressemblant à polyacétylène-*cis*. Sa bande interdite devrait donc se situer entre celles associées à ces deux polymères. De leur côté, les atomes de carbone de LPT possèdent exactement la forme du polyacétylène-*trans*. La forme *cis* du polyacétylène possède une bande d'énergie plus large que la version *trans*. Cette constatation est révélatrice, car elle permet de comprendre la variation de la bande d'énergie interdite dans le polythiophène. Sa structure change pour se rapprocher de la version *cis* et ainsi tend à augmenter la bande d'énergie interdite.

4.1.1 Le modèle des liaisons fortes appliqué au polyacétylène et aux polymères pontés

Pour bien encadrer l'article présenté à la fin de ce chapitre, il faut présenter l'analyse du polyacétylène-*trans* à partir du modèle des liaisons fortes. Ce modèle permet de bien comprendre le lien unissant l'amplitude de l'alternance des longueurs de lien à la largeur de la bande d'énergie interdite. Il possède aussi l'avantage d'être suffisamment simple pour être traité analytiquement, ce qui contribue grandement à la compréhension. Je ne vais pas expliquer ce modèle et je réfère donc les lecteurs voulant approfondir leur compréhension sur ce sujet à l'excellent livre de Ashcroft et Mermin ^[60] au chapitre 10. Je vais simplement me contenter de mentionner que ce modèle repose sur une description atomique des orbitales présentes dans les cristaux.

$$\Psi_k(r) = \sum_R e^{ik \cdot R} \sum_n b_n \psi_n(r - R) \quad (4.1)$$

Dans l'équation précédente, les ψ_n sont des fonctions atomiques localisées sur les atomes dans la cellule R et les b_n sont les coefficients associés à ces orbitales. Chacune de ces fonctions d'onde atomique satisfait à l'équation de Schrödinger pertinente à l'atome associée à l'énergie E_n . Dans le modèle des liaisons fortes, on suppose que le chevauchement entre les orbitales atomiques est suffisant pour mener à de nouvelles dispersions de ces orbitales, mais pas elle n'est pas suffisante pour faire dévier significativement d'une description atomique. On peut donc écrire

l'hamiltonien d'un tel cristal comme étant la somme de l'hamiltonien atomique centré en chaque atome et une correction permettant de retrouver le potentiel cristallin provenant de l'assemblage des atomes.

$$H = H_{at} + \Delta U(r) \quad (4.2)$$

On peut alors calculer l'énergie des bandes électroniques $\epsilon(k)$ en appliquant la forme des fonctions d'onde sur notre hamiltonien. On trouve alors l'équation maîtresse au centre du modèle des liaisons fortes :

$$\begin{aligned} (\epsilon(k) - E_m)b_m = & - (\epsilon(k) - E_m) \sum_n \left(\sum_{R \neq 0} \int \psi_m^*(r) \psi_n(r - R) e^{ik \cdot R} dr \right) b_n \\ & + \sum_n \left(\int \psi_m^*(r) \Delta U(r) \psi_n(r) dr \right) b_n \\ & + \sum_n \left(\sum_{R \neq 0} \int \psi_m^*(r) \Delta U(r) \psi_n(r - R) e^{ik \cdot R} dr \right) b_n \end{aligned} \quad (4.3)$$

Notre approximation stipule que les orbitales atomiques soient faiblement modifiées signifie que tous ces termes sont petits, car dans ce cas l'énergie de la bande en tout points dans la zone de Brillouin doit être près de l'énergie atomique de cette orbitale, $\epsilon(k) \approx E_i$. Ceci permet de simplifier considérablement le modèle, car seulement les orbitales qui seront dégénérées ou très près en énergie des bandes que l'on considère devront être prises en compte. La forme matricielle de ce modèle devient alors extrêmement simple si les orbitales sont suffisamment localisées pour ne tenir en compte que les premiers voisins. Heureusement, c'est le cas du polyacétylène-*trans*.

Dans la cellule unitaire du polyacétylène-*trans* il y a deux centres formés d'un complex $C - H$. On s'intéresse à la HOMO et à la LUMO qui sont des orbitales formées par les électrons π qui correspondent aux orbitales p_z des atomes de carbone. On a donc deux orbitales qui nous intéressent, une orbitale p_z par atome de carbone dans notre cellule unitaire. On aura donc deux équations couplées à résoudre simultanément. On va associer à ces orbitales les coefficients b_1 et b_2 . De même, l'énergie atomique associée à ces orbitales est la même, car après tout, c'est la même orbitale p_z du carbone mais sur deux atomes. On a donc $E_1 = E_2 = E$. Il reste maintenant à évaluer les intégrales de recouvrement de l'équation 4.3. En réa-

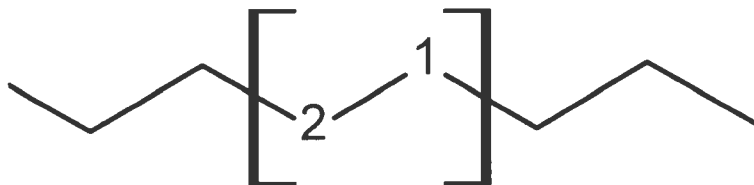


FIG. 4.2 – La structure du polyacétylène-*trans* sans déformation de Peierls. Il faut noter que tous les liens sont semblables et donc que tous les atomes de carbone sont équivalents.

lité, ces intégrales sont trop compliquées pour les évaluer directement, on va plutôt leur associer des paramètres qui permettront de retrouver l'allure des bandes grâce à la symétrie du système.

En premier lieu, considérons la chaîne parfaite de polyacétylène-*trans*, c'est-à-dire la chaîne sans déformation de Peierls. Tous les liens sont donc équivalents et la symétrie translationnelle est complètement préservée, voir la figure 4.2. En inspectant la cellule unitaire on remarque que :

$$\beta = \int \psi_1^*(r) \Delta U \psi_1(r) dr = \int \psi_2^*(r) \Delta U \psi_2(r) dr \quad (4.4)$$

car ce sont les mêmes orbitales atomiques situées sur des atomes équivalents selon la symétrie. Ainsi, le potentiel cristallin ressenti par les deux orbitales est le même. De même, le recouvrement entre les deux orbitales de notre cellule sera le même :

$$\kappa = \int \psi_1^*(r) \Delta U \psi_2(r) dr = \int \psi_2^*(r) \Delta U \psi_1(r) dr \quad (4.5)$$

De plus, comme on ne considère que les plus proches voisins, c'est-à-dire les deux voisins de chaque atome dans notre cellule, on n'aura que deux intégrales incluant le potentiel cristallin hors de notre cellule. Par le même argument, orbitales et atomes équivalents par symétrie, il en résulte :

$$\gamma(R) = \int \psi_1^*(r - R) \Delta U \psi_2(r) dr = \int \psi_2^*(r + R) \Delta U \psi_1(r) dr = \kappa \quad (4.6)$$

$$\alpha(R) = \int \psi_1^*(r - R) \psi_2(r) dr = \int \psi_2^*(r + R) \psi_1(r) dr \quad (4.7)$$

Avec ces relations, on peut trouver la structure de la HOMO et de la LUMO, en insérant les paramètres dans notre équation. Comme on a deux orbitales, on trouve deux équations qui se simplifient avec un peu d'algèbre à :

$$\epsilon(k) = E + \frac{\beta b_1 + \kappa b_2 (1 + e^{ika})}{b_1 + \alpha e^{ika} b_2} \quad (4.8)$$

$$\epsilon(k) = E + \frac{\beta b_2 + \kappa b_1(1 + e^{-ika})}{b_2 + \alpha e^{-ika} b_1} \quad (4.9)$$

La prochaine étape est de négliger le paramètre α dans le dénominateur de nos équations. En observant bien la forme de cette intégrale, on remarque que ce terme sera petit face au coefficient b_n . On trouve alors les équations simplifiées

$$\epsilon(k)b_1 = (E + \beta)b_1 + \kappa(1 + e^{ika})b_2 \quad (4.10)$$

$$\epsilon(k)b_2 = (E + \beta)b_2 + \kappa(1 + e^{-ika})b_1 \quad (4.11)$$

La situation devient claire lorsqu'on écrit ces équations sous forme matricielle. On s'aperçoit alors que nos équations couplées correspondent à une équation à valeur propre. On peut alors la résoudre en utilisant la méthode standard :

$$\epsilon(k) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E + \beta & \kappa(1 + e^{ika}) \\ \kappa(1 + e^{-ika}) & E + \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

On trouve les valeurs propres :

$$\epsilon(k) = (E + \beta) \pm \kappa \sqrt{2 + 2 \cos(ka)} \quad (4.12)$$

ce qui correspond à la forme des bandes à caractère π de notre système. Cette forme est tracée à la figure 4.3 avec des paramètres unitaires. Il est intéressant à remarquer que la HOMO et la LUMO font partie de ces bandes, ce qui signifie que le polyacétylène-*trans* serait métallique si tous les liens étaient équivalents. Les deux bandes se croisent en $k = \frac{\pi}{a}$, ce qui signifie qu'une déformation de Peierls avec $r = 2$ peut ouvrir une bande d'énergie interdite dans ce polymère. En effet, la forme privilégiée par le polyacétylène est la structure avec l'alternance de liens doubles et simples. Cette alternance est causée par un petit déplacement d'un atome sur deux, ce qui correspond bien à une déformation de Peierls avec $r = 2$. La conséquence de cette déformation peut être comprise grâce à notre modèle des liaisons fortes. Si on inspecte les intégrales de recouvrement, en se référant à la figure 2.1, on s'aperçoit que l'on a maintenant :

$$\gamma(R) = \int \psi_1^*(r - R) \Delta U \psi_2(r) dr = \int \psi_2^*(r + R) \Delta U \psi_1(r) dr \neq \kappa \quad (4.13)$$

puisque les liens ne sont plus les mêmes hors de la cellule. Ceci vient modifier les

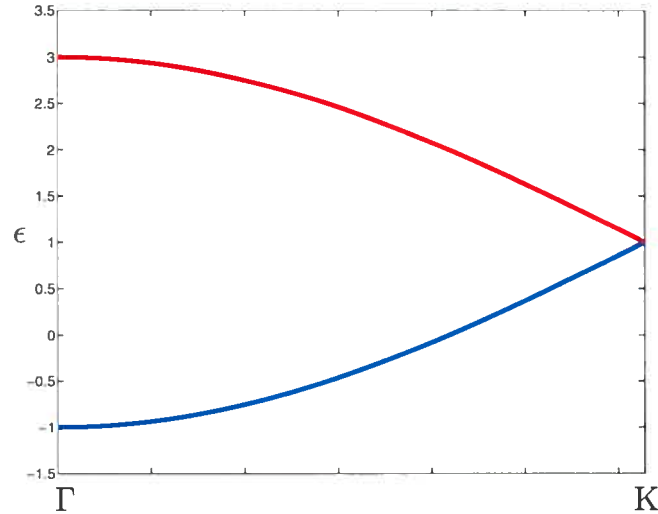


FIG. 4.3 – La structure de bandes du polyacétylène-*trans* sans déformation de Peierls. La bande en bleu est la HOMO et la bande en rouge est la LUMO. Le polyacétylène-*trans* avec tous ses liens équivalents est donc métallique. Il faut noter que les énergies sont arbitraires puisqu'on ne connaît pas la valeur des intégrales de recouvrement. Dans ce cas, tous les paramètres ont été fixés à l'unité.

équations, on trouve le système :

$$\epsilon(k) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E + \beta & (\kappa + \gamma e^{ika}) \\ (\kappa + \gamma e^{-ika}) & E + \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

Les bandes dans ce cas correspondent aux valeurs propres :

$$\epsilon(k) = (E + \beta) \pm \sqrt{\gamma^2 + \kappa^2 + 2\gamma\kappa \cos(ka)} \quad (4.14)$$

Dans ce cas, on voit sur la figure 4.4 qu'il y a une bande d'énergie interdite de largeur $2\sqrt{\gamma^2 + \kappa^2} - 2\gamma\kappa$ qui fut ouverte à la frontière de zone. À partir de la forme des intégrales de recouvrement de γ et κ on remarque que plus la différence entre les longueurs de liens dans la structure déformée du polyacétylène-*trans* sera grande, plus γ croîtra alors que κ ne sera pas affecté. La différence entre les deux paramètres va donc croître en même temps que la différence entre les longueurs de liens. C'est la différence entre ces deux paramètres qui est la cause de la bande d'énergie interdite dans le modèle des liaisons fortes. Ceci nous permet de conclure que la largeur de la bande interdite est proportionnelle à la différence des longueurs de lien dans le polyacétylène-*trans*.

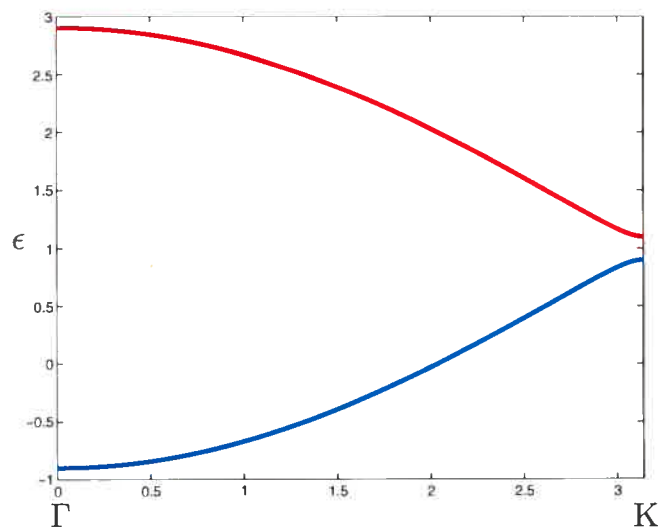


FIG. 4.4 – La structure de bandes du polyacétylène-*trans* avec une déformation de Peierls. La bande en bleu est la HOMO et la bande en rouge est la LUMO. Il faut noter que les énergies sont arbitraires puisqu'on ne connaît pas la valeur des intégrales de recouvrement. Dans ce cas, tous les paramètres ont été fixés à l'unité, sauf γ qui a une valeur de 0.9.

C'est un argument semblable qu'utilise Oyaizu et al.^[57] pour expliquer la variation de la largeur de bande interdite entre les deux formes de polythiophène. Leur raisonnement semble fonctionner puisque LPT possède effectivement une différence de lien plus faible que PT. Cette argumentation est valide seulement si la structure du polymère ne change pas, ou minimalement si la nouvelle structure du polymère permet de retrouver une relation de proportionnalité entre la différence de lien et la bande interdite. Comme on le verra, ceci n'est pas le cas pour le polythiophène. Comme on l'a mentionné plus haut, la structure de LPT correspond à celle du polythiophène-*cis*. Il faut donc inspecter ce polymère grâce à notre modèle des liaisons fortes.

La structure du polyacétylène-*cis* sans déformation de Peierls est illustrée dans la figure 4.5. Dans ce cas, tous les liens sont encore une fois équivalents et on ne doit considérer que les plus proches voisins dans notre modèle. La configuration de la chaîne n'est donc pas très importante, car ce qui importe, c'est les intégrales de recouvrement avec les deux voisins immédiats de la cellule unitaire. On peut donc choisir celle-ci pour qu'elle ressemble à celle du polyacétylène-*trans* sans que cela ne vienne modifier notre modèle avec plus proches voisins. En observant attentivement la figure 4.5, on remarque que celle-ci doit posséder un paramètre

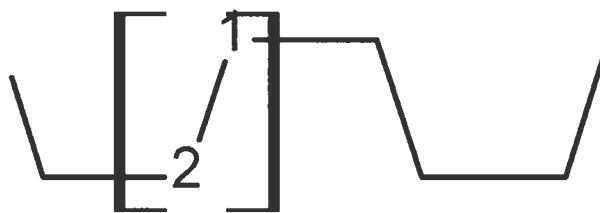


FIG. 4.5 – La structure du polyacétylène-*cis* sans déformation de Peierls. Il faut remarquer que dans l'approximation que seulement les deux premiers voisins ont du recouvrement, la structure n'est pas importante. On peut alors choisir la cellule unitaire dessinée.

γ qui n'est pas équivalent au paramètre κ . La différence entre les deux est subtile et correspond à l'orientation de l'atome d'hydrogène. Dans le cas de l'intégrale de recouvrement dans la cellule, κ , les deux atomes d'hydrogènes sont de part et d'autre du lien, alors que dans l'autre cas, ils sont du même côté du lien. Ainsi, les orbitales sont un peu différentes et leurs recouvrements ne sont pas égaux. La forme non déformée du polymère de polyacétylène-*cis* possède donc déjà une bande d'énergie interdite alors qu'il n'y a pas de différence de longueur de lien dans sa structure.

Dans ce cas, le système est initialement semi-conducteur. La largeur de sa bande interdite est déjà supérieure à celle du polyacétylène-*trans* déformé. De même, la discussion en terme de la déformation Peierls pour l'alternance de ses liens perd alors tout son sens. La différence entre ces longueurs de liens ne sera causée que par la règle de l'octet. Les atomes de carbone voulant partager quatre électrons devront créer des liens doubles. Pas besoin d'évoquer les propriétés des liaisons métalliques. Par contre, cette différence de longueur de lien aura des conséquences sur la largeur de la bande interdite du polyacétylène-*cis*, mais ceux-ci ne seront pas nécessairement proportionnels. En effet, on peut imaginer une différence de longueur de lien qui égalisera les deux paramètres et réduira la bande interdite.

Il faut alors conclure que la réduction de la différence de longueur entre les deux polymères n'implique pas que la bande interdite du LPT soit inférieure de celle du PT. Au contraire, si ces polymères se comportent comme le polyacétylène, elle implique une augmentation de la largeur de la bande interdite. Ceci serait en accord avec nos résultats. Simon et moi avons donc réalisé des calculs DFT utilisant encore une fois plusieurs fonctionnelles pour calculer la structure du polyacétylène-

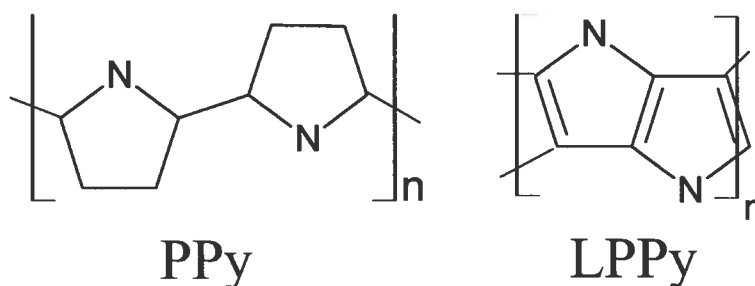


FIG. 4.6 – La structure du polypyrrole (PPy) et du polypyrrole ponté (LPPy).

cis et la structure exacte des atomes de carbone dans le polythiophène. La largeur de la bande interdite était en effet plus grande dans le cas du polyacétylène-*cis*. Ceci apporte une précision importante dans la discussion des bandes interdites dans les polymères conjugués, la symétrie de la structure des atomes de carbone dans ces polymères doit être inspectée avec rigueur.

4.2 L'étude du polypyrrole et du polypyrrole ponté

Un dernier point important dans cet article a été le test du rôle de la symétrie pour le polymère de polypyrrole (PPy) et sa version pontée (LPPy). Ces deux polymères ressemblent beaucoup à leur analogue dans la famille des polythiophènes, sauf que l'on remplace les atomes de soufre par des complexes N-H, voir la figure 4.6. La structure des atomes de carbone dans ces polymères est presque identique, il y a seulement quelques petits changements mineurs dans la longueur des liens. Ainsi, selon l'argument de la symétrie, présenté précédemment, on s'attendait à ce que la bande d'énergie du LPPy soit supérieure à celui du PPy. Mais ce n'est pas le cas. Tous nos calculs montrent que la bande interdite est inférieure dans la version pontée. Simon et moi avons donc étudié plus en détail la structure de nos polymères pour trouver la divergence entre les deux. En calculant les charges de Bader^[61], une charge trouvée grâce à une intégration radiale jusqu'au point d'inflexion de la densité, la situation est devenue plus claire.

La discussion précédente supposait que chaque atome de carbone possédait des orbitales p_z équivalentes. Ce n'est pas complètement le cas, car l'électronégativité des atomes de soufre dans le cas du polythiophène ou des complexes de N-H dans le cas du polypyrrole chargeait différemment les atomes de carbones. Ainsi, les or-

bitales présentes n'étaient pas toutes équivalentes. Cette nouvelle différence entre les atomes de carbone contribue à augmenter la largeur de la bande d'énergie interdite dans ces polymères. On peut le voir comme un processus menant à deux types de paramètres de recouvrement. Ceci s'apparente à ce qui est observé dans les cristaux ioniques qui possèdent de grandes bandes interdites. Par contre, dans le cas des versions pontées de ces polymères, la symétrie assure l'uniformité des charges sur les atomes de carbones qui sont tous équivalents. Les charges n'ont donc aucun impact sur la bande d'énergie interdite des polymères pontés. Cette différence supplémentaire entre les deux types de polymères doit être incorporée à notre discussion. Cette différence de charge est suffisante pour contrebalancer le changement de symétrie et assurer que la bande d'énergie interdite du LPPy soit inférieure à celle du PPy.

La conclusion de notre étude est que la variation de la largeur des bandes d'énergie interdite dans ce type de polymère nécessite une analyse plus poussée que simplement vérifier la différence entre les longueurs de liens dans la structure des atomes de carbone dans le polymère. Il faut tenir en compte plusieurs facteurs dont : la planarité du polymère, sa symétrie et la distribution de la charge sur les atomes de carbone. On trouve une bande d'énergie plus grande pour LPT que pour le PT, ce qui est en opposition avec les résultats précédents^[57], mais en accord avec notre analyse.

CHAPITRE 5

ARTICLE : *AB INITIO* STUDY OF LADDER-TYPE POLYMERS

Cet article est en cours de préparation et est destiné à être soumis dans la revue : *Macromolecules*. Ma contribution à cet article fut de réaliser les calculs grâce au programme GAUSSIAN 03 qui permettait d'inclure de l'échange exact dans la description des propriétés électroniques de ces polymères. J'ai donc réalisé la moitié des calculs mentionnés dans celui-ci. De même, l'interprétation des résultats en termes d'un changement de symétrie et de la distribution de charge dans le polymère. ce qui est l'apport important de cet article fut élaboré conjointement par Simon et moi. Cet article a été écrit en partie par moi et incorpore des corrections faites par mes directeurs de recherche (et co-auteurs) : Michel Côté et Matthias Ernzerhof.

***Ab initio* study of ladder-type polymers**

Simon Pesant¹, Paul Boulanger¹, Michel Côté¹ and Matthias Ernzerhof²

¹Département de physique et Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces (GCM), Université de Montréal, C. P. 6128 Succursale

Centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

email : Michel.Cote@umontreal.ca

²Département de chimie Université de Montréal, C. P. 6128 Succursale

Centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

An *ab initio* study of four polymers, polythiophene, polypyrrole, ladder-type polythiophene, and ladder-type polypyrrole is presented. Upon an analysis of the variation of the band gap when comparing the non-ladder and the ladder-type polymers, a discrepancy is found between the thiophene and the pyrrole polymer families. For polythiophene, the ladder-type polymer has a larger band gap than the non-ladder polymer whereas the opposite is found for the pyrrole polymers. The structural properties and the charge densities of these four polymers are investigated. The different band gap variations in thiophene and pyrrole polymers is explained in terms of the competition between the bond length alternation and the effect of the charge density distribution in the carbon backbone.

5.1 Introduction

Conjugated polymers are of considerable interest because of their intriguing electronic properties and their potential technological applications. They have many advantages compared to inorganic semiconductors such as easy processing and tunable optical gaps. Their electronic properties are mainly determined by the delocalized π -electrons along their carbon backbone. Polyanniline^{[62][63]}, polypyrrole^[64] and polythiophene are examples of polymers with interesting applications. In particular, polythiophene and its derivatives are used in several applications such as displays^[65], surface light emitting diodes(SLED)^[66] and light emitting diodes(LED)^[67].

One particular class of polymers of interest are the ladder-type polymers. These have more than one bond linking the neighboring monomers together, thus eliminating the possible dihedral degree of freedom. These polymers are known generally to

exhibit small band gaps, due in part to their planar configurations which maximize the alignment of the π orbitals^[68]. Moreover, these ladder-type polymers have the potential to exhibit very high intrachain mobility^[69].

Oyaizu and al.^[70] reported the first synthesis of the ladder-type polythiophene(**LPT**) and published details about its electronic structure that they have characterized both theoretically and experimentally. Using a parameterized Hartree-Fock model (PM5)^[71], they found a band gap reduction in **LPT** as compared to polythiophene(**PT**); they also obtained indirect experimental evidence of this gap reduction. They related this behavior to a reduction of the bond length alternation observed in their calculations when the backbone of the **LPT** is compared to **PT**. This argument is similar to the one used in polyacetylene which explains the band gap and the dimerization of the structure.

The pyrrole molecule is closely related to the thiophene molecule, the sulfur atom in the latter is replaced by a nitrogen-hydrogen pair to obtain the former. Since ladder-type polythiophene can now be synthesized, it is conceivable that ladder-type polypyrrole might also be made. Pyrrole polymers are isovalent to the thiophene polymers and should therefore show similar electronic properties. For these reasons, the study of this ladder-type polymer and its non-ladder form will be treated in this paper for comparison with the results for the thiophene family. Ladder-type pyrrole would have the additional advantage that it could be functionalized, replacing the hydrogen on the nitrogen by some longer chain in the hope to make it more soluble which is a problem for ladder-type polythiophene.

This article presents a pseudopotential density-functional theory study of the electronic properties of four polymers, the polythiophene(**PT**), ladder polythiophene(**LPT**), polypyrrole(**PPy**), ladder polypyrrole (**LPPy**). The results indicate a decrease of the band gap for the ladder-type version of polypyrrole, however, the ladder-type polythiophene exhibits a larger band gap compared to **PT**. The difference between these two systems is examined in detail in this article.

5.2 Computational Methods

The results reported in this section are computed within the framework of Kohn-Sham density-functional theory (DFT)^{[9][10]} as implemented in two codes differing in the basis set used to represent the electronic degrees of freedom. The first is the Abinit package^[35] which describes the electronic states with a plane-wave basis set in a pseudopotential formulation for periodic structures. The exchange-correlation energy was calculated both in the local density approximation(LDA) using the Teter-Pade parametrization which reproduces the Ceperley-Alder data^[43] and in the Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) generalized-gradient approximation^[45]. The pseudopotentials were generated with the Trouiller-Martins scheme^[3] and their portability was fully tested. Numerical convergence of the total energy within 1 mHa/atom was reached for a plane-wave kinetic energy cutoff of 35 Ha and a sampling of the Brillouin zone of 8 k-points on a shifted grid.

The Abinit package is a solid-state oriented code, which implicitly generates Born-von Karman periodic boundary conditions in all directions. This implies that the electronic structure of a single polymer is not directly computed, but rather the electronic structure of a uniform array of polymers is simulated. The unwanted interaction between neighboring polymers can easily be minimized by increasing the space between polymers, but it also augments the computational cost. This approach has the advantage that the electronic degrees of freedom are represented by an orthogonal basis set which covers all space equivalently and that can be checked for completeness simply by increasing the number of plane-waves, i.e., the kinetic energy cutoff mentioned above.

Furthermore, to compare the validity of the functionals used and of the results for isolated polymers, the Gaussian03 code^[34] was employed. This code is oriented towards molecules and represents the wave functions with a gaussian basis set. The basis used was 6-31G^[34]. A convergence study was done on the basis set and it revealed that the 6-31G basis was well suited for this work. Disparities between the structural properties of polymers with the larger basis lanl2dz and those of 6-31G were on the order of 0.005Å. Within Gaussian03, periodicity can be imposed only in one direction. In the present case, only one translation vector is specified to

obtain truly one isolated polymer. The exchange and correlation functionals used were again the LDA and the PBE to compare the results for a single polymer.

All the polymer geometries have been fully optimized. The resulting coplanar geometry obtained for all polymers was further tested by initially starting with a deformed geometry but it was found that the system returns to a planar setting. This is consistent with the expectation of an uncharged π -conjugated system and with the results obtained for the oligomer versions of these polymers^[72].

All the geometry parameters are reported in Table 5.2. As it can be seen from this table, the bond lengths obtained with the two different functionals are very similar which implies an almost identical bond length alternation. To investigate the validity of the variation in the bond lengths computed with LDA and PBE, calculations with the B3LYP functional^[73], which includes exact exchange, were also performed. This functional is implemented in the Gaussian03 code but not in the Abinit package. Finally, the Gaussian03 code used an equivalent of 96 k-points to integrate over the Brillouin zone.

As can be seen in Table 5.3, the band gaps obtained with Abinit and Gaussian for the **PPy** and **LPPy** are similar, but for the **PT** and **LPT** a small difference is noted. This variation can be explained, in part, by the different pseudopotentials used in the two simulations. Nevertheless, the band gap variations reported in Table 5.4 for these polymers are comparable and differ only by 0.1 eV between the Abinit and the Gaussian03 results.

5.3 Results and Discussion

5.3.1 Thiophene based polymers

polymer \ site	X	C_α	C_β
PT	+0.28	+0.02	-0.14
LPT	+ 0.28	-0.14	-0.14
PPy	-0.64	+0.00	+0.30
LPPy	-0.60	+0.28	+0.28

TAB. 5.1 – Bader charges on each atom of the four polymers. The C_α and C_β refers to the central atom defining these angles and the atom X is sulfur or nitrogen depending on the atomic configuration.

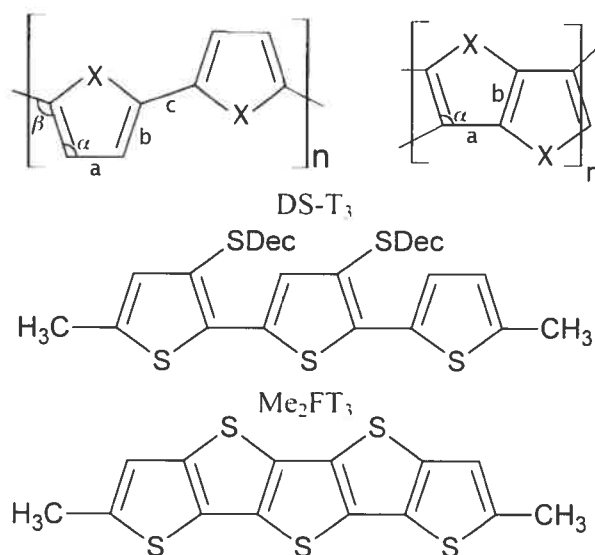


FIG. 5.1 – Atomic structures of the polymers and oligomers. The first structure on the left represents the non-ladder polymers and the one on the right is for the ladder-type polymers. For the **PT** and **LPT** the atom **X** is sulfur and for the **PPy** and **LPPy** the **X** atom is nitrogen. Dec refers to the $C_{10}H_{21}$ group.

The first synthesis of **LPT** was reported by Oyaizu and al.^[70]. They explored the electronic structure of this polymer with experiments and by performing calculations using the PM5^[71] level of theory, which uses empirical data to parameterize the two center integrals within the Hartree-Fock theory. This method explicitly includes exchange effects as well as correlation effects through the empirical fitting procedure of the parameters to experimental results. Within this method, the atomic structure of the **PT** is characterized by a clear bond length alternation in the carbon backbone. The bond opposite to the sulfur atom within the thiophene monomer is practically of the same length as the intermonomer bond (being only 0.011 Å shorter), whereas the other C-C bonds within the thiophene is 0.073 Å shorter. The bond alternation obtained is therefore about $\delta r \sim 0.06$ Å for **PT**. However, with the **LPT** atomic structure, there are only two inequivalent C-C bonds and they are found to be roughly of the same length resulting in a bond alternation of just $\delta r = 0.005$ Å for this polymer. All carbon atoms are equivalent in the **LPT**, whereas there are two inequivalent carbon atoms in the **PT**.

Oyaizu and al. then discuss the electronic structure obtained for the optimized structure. The band gap for both polymers corresponds to a direct transition at

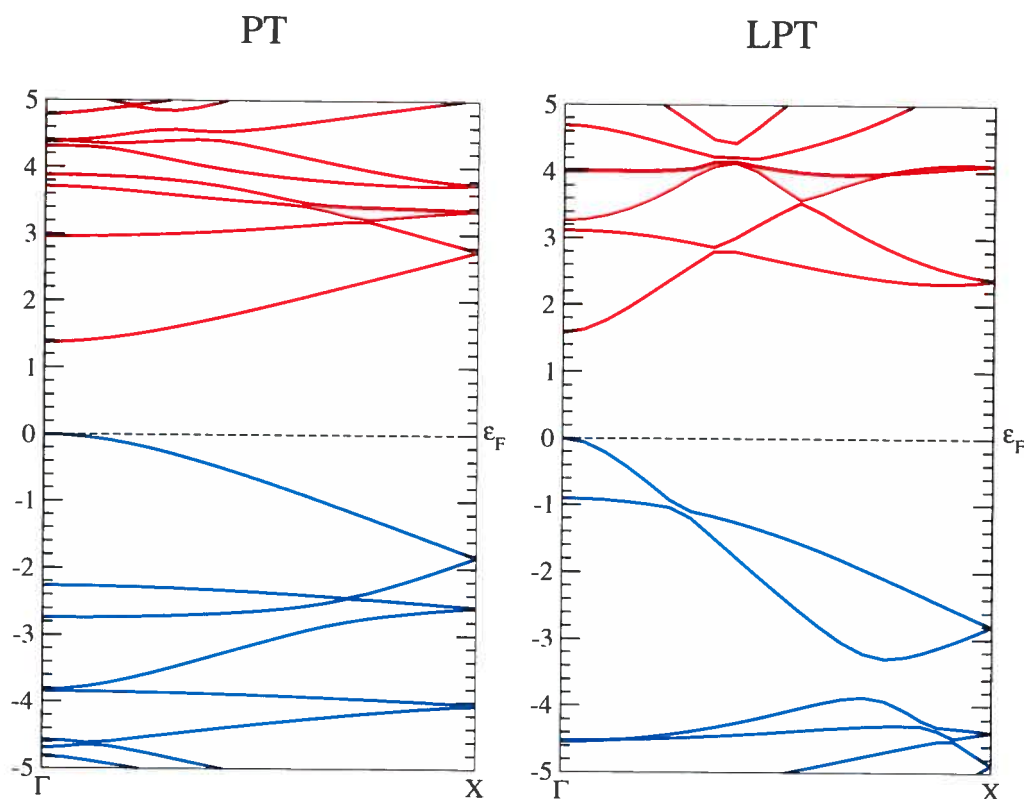
Localized Basis Set (Gaussian03)															
pol \ funct	a(Å)			b(Å)			c(Å)			α(deg)			β(deg)		
	LDA	PBE	B3LYP	LDA	PBE	B3LYP	LDA	PBE	B3LYP	LDA	PBE	B3LYP	LDA	PBE	B3LYP
PT	1.40	1.42	1.42	1.39	1.40	1.38	1.41	1.43	1.43	114.6	114.9	115.0	129.7	130	129.9
LPT	1.40	1.41	1.41	1.40	1.41	1.39	—	—	—	113.5	113.7	113.8	—	—	—
PPy	1.41	1.42	1.42	1.40	1.41	1.40	1.42	1.44	1.44	107.9	108.1	108.1	131.3	131.4	131.4
LPPy	1.41	1.42	1.42	1.42	1.43	1.42	—	—	—	107.1	107.2	107.2	—	—	—
Plane Wave Basis Set (Abinit)															
PT	1.40	1.40	—	1.38	1.39	—	1.42	1.43	—	113.3	113.8	—	128.9	129.2	—
LPT	1.40	1.41	—	1.40	1.40	—	—	—	—	112.0	112.3	—	—	—	—
PPy	1.41	1.41	—	1.39	1.39	—	1.42	1.43	—	107.7	107.8	—	131.0	131.8	—
LPPy	1.40	1.41	—	1.41	1.42	—	—	—	—	107.1	107.0	—	—	—	—

TAB. 5.2 – Calculated bond lengths of the polymers using different functionals implemented in the Gaussian03 code and the Abinit package.

$k=0$. The calculated band gap for **PT** is found to be 6.45 eV while for **LPT** it is found to be 5.92 eV. They argue that the calculated band gap for the **PT** should only differ by constant shift of the unoccupied electronic levels from the experimental values of 2.1 eV. Applying the same shift leads to a band gap of 1.5 - 1.6 eV for **LPT**. The reduction of the band gap between the two polymers is then explained using the reduced bond alternation by a tight-binding-like argument as it is done in the polyacetylene case^[74]. This result is compared with experiment via UV absorption measurements, photoluminescence measurements and electrochemical properties (redox reactions) of thin films. The main difficulty of these procedures is that **LPT** is insoluble, forming an opaque film, and cannot be easily functionalized. This means that direct measurement of the UV absorption and the photoluminescence of **LPT** in solution is not possible. Results for the oligomers and the closest soluble precursor of both polymers are presented and suggest a band gap reduction. They also report results on both non-ladder oligomers and ladder oligomers. Fig. 5.1 shows the non-ladder trimer oligothiophene(**DS-T₃**) and its ladder version(**Me₂FT₃**). The UV absorption spectra and the photoluminescence intensity maximums are both found to be red-shifted for the ladder version of the oligomer.

The results obtained in the present study are in disagreement with the work reviewed above. The band gap of **LPT** is found to be 0.18 to 0.33 eV larger than **PT** depending on the functional used, as shown in Tables 5.3 and 5.4. The LDA band structure of these two polymers are depicted in Fig. 5.2. The band gap obtained with B3LYP is more consistent with the experimental value of 2.1 eV for **PT**^[75]. After optimization of the structures with the B3LYP (LDA) functional, the bond length alternation is found to be $\delta r \sim 0.04(0.03)$ Å for **PT** and $\delta r = 0.016(0.003)$ Å for **LPT** as seen in Table 5.2. The B3LYP results show that the bond alternation is increased compared to LDA and PBE functionals. Similar observations have already been made in the case of trans-polyacetylene, thiophene based oligomers^[72] and polyene oligomers^[76]. In fact, the B3LYP functional, which contains exact exchange, is known to reproduce closely the experimental bond alternation^[77].

The primary concern here is the variation of the band gap between a polymer

FIG. 5.2 – LDA band structure of **PT** and **LPT**

polymer	Abinit		Gaussian		
	LDA	PBE	LDA	PBE	B3LYP
PT	1.38	1.05	0.892	0.865	1.852
LPT	1.58	1.51	1.148	1.091	2.031
PPy	1.76	1.80	1.760	1.722	2.826
LPPy	1.61	1.55	1.680	1.644	2.595

TAB. 5.3 – Calculated band gaps for different functionals of the selected polymers given in eV.

and its ladder-type equivalent. The net result of the increased bond alternation in B3LYP is an almost uniform increase in the band gaps of all the polymers. Therefore, the difference between B3LYP and LDA or PBE functionals will not be an issue since both give the same trend, as illustrated in Table 5.4.

As seen for the benchmark polymers like polyfluorene and polycarbazole the expected behavior is a decrease of the band gap in the ladder-type form of a polymer^[78]. The band gap reduction in these polymers can be readily understood by the structural changes incurred during the ladder transformation. The non-ladder polymers are not coplanar : they have a non-zero value for the dihedral

polymer	Abinit		Gaussian		
	LDA	PBE	LDA	PBE	B3LYP
LPT - PT	0.335	0.309	0.256	0.226	0.179
LPPy - PPy	-0.182	-0.24	-0.080	-0.078	-0.231

TAB. 5.4 – Variations of the band gaps of Table 5.3 given in eV.

angles between monomers, varying between 26 and 27 degrees, which is a result of the electrostatic repulsion between the hydrogen atoms or other side groups. This causes a misalignment of the atomic p orbitals that decreases the dispersion of their bands, resulting in an increase of the band gap. On the other hand, the planarity is enforced by the additional bonds in the ladder-type polymers. The π orbital interaction between monomers is maximized, which favors a delocalization of the Bloch states and causes an increase in the dispersion of these levels, hence, a reduction of the band gap.

Generally, the ladder-type polymers exhibit smaller band gaps than their non-ladder counterparts because they are planar^[68]. However, this is not the case for polythiophene, since the original polymer is already coplanar. The variation of the band gap must therefore be linked to more subtle changes of the geometry.

As noted by Chung and al.^[75], the absorption properties of **PT** closely resemble that of *trans*-polyacetylene. The backbone consists of *trans* segments linked through a *cis*-like unit which suggests that its electronic properties will lie between the two structures. A simple nearest-neighbor coupling tight-binding model of the π -electrons of *trans*-polyacetylene shows that the bond alternation will be critical in the determination of the band gap. All the carbon atoms in this structure are equivalent. Hence, if the bond lengths are equal, the matrix elements corresponding to tight-binding hopping parameters are equal. This leads to a closure of the band gap at the Brillouin zone edge. As mentioned before, in the case of **PT** the carbon atoms in the backbone are not all equivalent, which suggests that even if the bond alternation is suppressed, the band gap should decrease but might not completely vanish.

The key assumption in the preceding argument was the decrease in the bond alternation while preserving the *trans*-polyacetylene like conformation. However, the backbone of ladder-type polymers has changed as compared to the non-ladder

version and now resemble more closely that of *cis*-polyacetylene. In the *cis* case, the carbon atoms are again all equivalent, but the hopping matrix elements are not. This is a subtle consequence of the geometry. An inspection of the position of the hydrogen atoms reveals a change in their orientation between two consecutive pairs of carbon atoms. Thus, even with equal bond lengths there is no symmetry enforcing the values of the hopping terms to be equal and the band gap at the zone edge does not vanish.

The present results can now be understood with these arguments. The ladder-type polymer does decrease the bond alternation in the backbone, but in the new conformation, this does not reduce the gap. A perfect example of this is the non-zero band gap with no bond alternation found in **LPT** with LDA and PBE. The main reason for this band gap variation is due to the changes in the conformation between the non-ladder and the ladder-type polymers. In the non-ladder-type, the polymer is made of *trans*- and *cis*-segments whereas the ladder-type is entirely made of *cis*-segments.

Care must be taken when comparisons are made with experimental results, because the values stated for the polymers will not necessarily correspond to the experimental ones for the oligomers. Even the electronic structure of the precursors may be dominated by other effects related to the side-chains, as explained later in the case of **PPy**.

To address the experimental results directly, the HOMO-LUMO separation of both oligomers shown in Fig. 5.1 using the B3LYP functional was calculated. A value of 3.21 eV is obtained for **DS-T₃** and 3.53 eV for **Me₂FT₃**. For simplicity, the side-chains in **DS-T₃** were replaced by a *S* - *CH*₃ group. Even in the case of the oligomers the band gap is found to increase in the ladder-type conformation which is contrary to the reported behavior observed in the optical spectra. The differences may be the consequence of solvent interactions or of exciton effects that are not fully taken into consideration in the present calculations. Also the long side chain could possibly modify the dihedral angle between monomers, leading to a reduction of the orbital overlaps and the band gap for the non-ladder polymers.

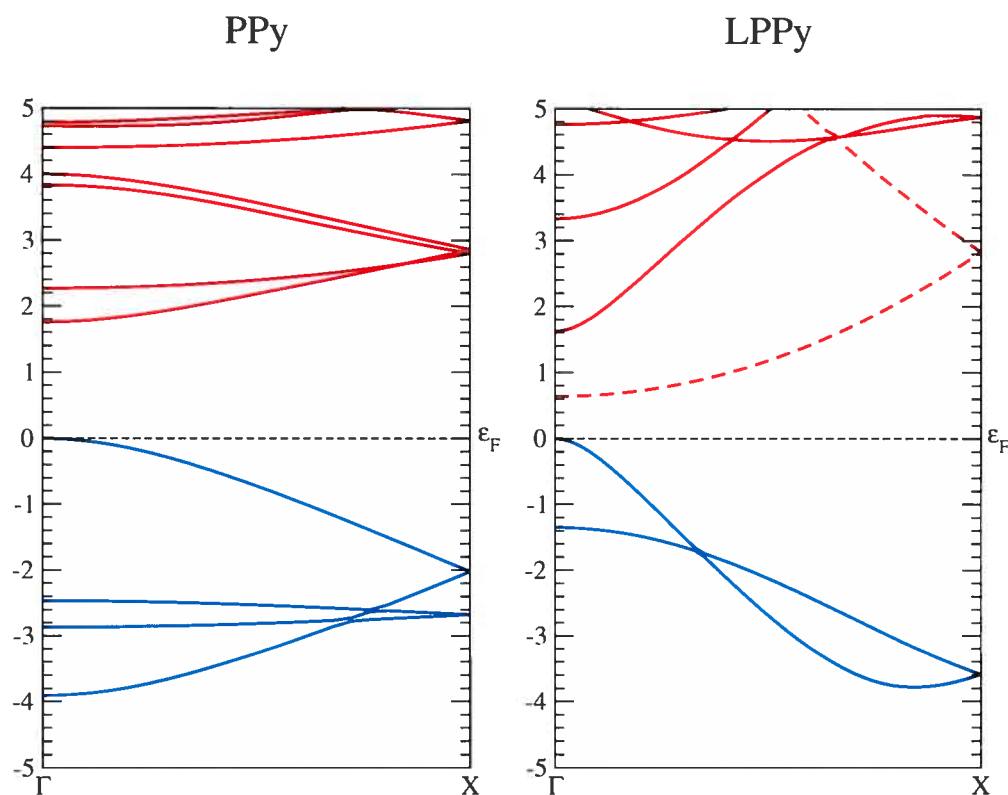


FIG. 5.3 – LDA band structures of **PPy** and **LPPy**. The dashed line represents the nearly free electron states(NFE).

5.3.2 Pyrrole based polymers

Interestingly, the simple tight-binding model seems to fail for the polypyrrole family. All the DFT calculations show that the band gap of **LPPy** is lower than that of **PPy**, as seen in Table 5.3 and Fig. 5.3. For the **LPPy**, the dashed line in this figure is related to a nearly free electron state (NFE). This state is characterized by electronic orbitals located outside the polymer; such states are also seen in graphite^[79]. Approximate density functionals tend to artificially lower the energies of the NFE states as can be seen in the **LPPy**'s band structure. For this reason, in the Table 5.3, the band gap value of **LPPy** neglects the NFE band found under the ionization energy. Nevertheless, the change in the backbone symmetry should generate an increase in the band gap even for the **LPPy**. This suggests that another competing phenomenon must be taken into account to explain the band gap variation of all ladder-type polymers.

In order to find the difference between the pyrrole and thiophene polymer fa-

milies, the electronic structures for their fully relaxed backbones were computed. These correspond to the *cis*-polyacetylene for **LPT** and **LPPy** while for **PT** and **PPy** it is a mix between *cis* and *trans*-polyacetylene. The impact on the band gap of adding sulfur or nitrogen atoms to these backbones can then be studied. Within LDA, the gap for *cis*-polyacetylene is 0.5 eV, compared to the 1.58 eV and 1.61 eV for **LPT** and **LPPy** respectively. This band gap increase is similar for the two polymers, which demonstrates that the effect of the added atoms is important, but also that it does not depend strongly on its nature. Only the geometry of the backbone changes for **LPT** and **LPPy** compared to the *cis*-polyacetylene and we suggest that it is the only contribution to play a role in the band gap determination. The bond alternations in these ladder-type polymers are similar and thus their band gaps have roughly the same value.

For the non-ladder polymers, the backbone presents a LDA gap of 0.8 eV, in contrast with 1.38 eV for **PT** and 1.76 eV for **PPy**. A difference between adding nitrogen or sulfur atoms is now observed. The ~ 0.4 eV increase of the band gap between **PPy** and **PT** cannot be accounted for by the variation of the bond length alternation as seen in Table. 5.2. Thus, the intrinsic properties of the added atoms must be considered in order to explain the difference in band gaps.

To evaluate this effect, the charge densities were obtained using Bader charge density analysis ^[61] as presented in Table. 5.1. A basis that includes plane-waves up to a kinetic energy of 100 Ha was required to get the converged charge density on a very fine grid in real space.

In the polymers, the larger electronegativity of nitrogen as compared to sulfur causes a greater electron attraction in its local environment. This implies that its nearest neighbor atoms should be positively charged. On a smaller scale, the same phenomenon is found in **PT**. As mentioned before, these polymers are composed of two types of carbon atoms. In the case of **PPy**, the charge disparity between the two types of carbon is 0.30e, in contrast with **PT** where it is 0.16e. This results in different hopping matrix-element parameters in a tight-binding model. Since the backbone behaves more like a *trans*-polyacetylene, there will be a larger opening of the gap for the **PPy** than for the **PT**. Hence, to fully explain the electronic

properties of these polymers it is necessary to examine the charge distributions in the polymer's backbones.

In the case of ladder polymers, sulfur or nitrogen atoms still attract electrons in their surroundings, as seen in the Bader charge values reported on Table. 5.1. But, in **LPT** and **LPPy**, all carbon atoms are identical by symmetry, so that their charges are also equal. Hence, charge alternation is not a variable in our tight-binding model and does not contribute to the band gap value for ladder-type polymers.

5.4 Conclusion

To conclude, the present study fully explains the behavior of band gaps for two groups of polymers. It was shown that the band gap of **LPT** is larger than that of **PT**. For the pyrrole family, the results found were opposite, the band gap of **LPPy** being lower than for **PPy**. To account for these results, a competition between two phenomena is presented, the impact of the change in the carbon backbone geometry and the effect of the variation of the charge distribution. Depending on which term is dominant, the competition can give rise to an increase or to a decrease of the band gap of the polymer under consideration.

5.5 Acknowledgments

This work was supported by grants from the FQRNT and NSERC. The computational resources were provided by the Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP).

CHAPITRE 6

THÉORIE DE L' IONISATION PAR EFFET TUNNEL DANS LES MOLÉCULES COMPLEXES

Dans ce chapitre, on va s'éloigner de l'étude des propriétés électroniques des polymères pour se concentrer sur l'ionisation des molécules soumises à un champ électromagnétique intense. Ce projet est issu d'une collaboration avec Thomas Brabec, professeur à l'Université d'Ottawa, dont le groupe de recherche s'intéresse particulièrement à l'ionisation par effet tunnel. Cette collaboration est née de la nécessité de mettre en commun nos expertises, de notre côté le calcul des fonctions d'onde électroniques et de l'autre la connaissance du couplage lumière-matière, pour élaborer une théorie analytique simple permettant de calculer les taux d'ionisation et les intensités de saturation de l'ionisation par effet tunnel dans les molécules complexes. Par molécules complexes, on désigne toutes les molécules possédant plusieurs atomes et qui dévient fortement de la symétrie sphérique. On verra plus loin que cette théorie, dérivée par le groupe de M. Brabec, nécessite des paramètres décrivant la forme de l'orbitale moléculaire agissant dans l'effet tunnel. Ainsi, c'est dans notre groupe que ces paramètres ont été calculés.

L'ionisation par effet tunnel est un phénomène important pour comprendre l'interaction entre la lumière et la matière. De même, cette compréhension est fondamentale pour expliquer les expériences utilisant des lasers femtosecondes pour sonder les propriétés électroniques de la matière sur un laps de temps permettant de mesurer les effets des mouvements atomiques. En effet, le temps caractéristique des vibrations et des réorganisations chimiques des molécules est de l'ordre de la picoseconde. Ainsi, ces expériences permettent de suivre à la trace les réactions chimiques et de cerner les produits de transition, qui n'existent que sur cet ordre de temps. Avec ces lasers, on peut même contrôler la dissociation de certains liens et la réactivité de certaines molécules. Or, la puissance requise pour ces études est souvent suffisante pour que l'ionisation par effet tunnel devienne appréciable. Ainsi, pour augmenter notre compréhension de ces phénomènes, il est important

d'élaborer une théorie de l'ionisation dans ces molécules.

Il existait déjà dans la littérature des modèles analytiques qui permettaient de comprendre le processus de base de l'ionisation par effet tunnel. Ces théories sont basées sur l'annulation de la barrière de potentiel des atomes hydrogénéoïdes par le champ électrique du faisceau laser. La plus populaire est la théorie de Ammosov, Delone et Krainov (ADK) ^[80] pour les atomes. Cette théorie élaborée pour l'atome d'hydrogène permettait d'obtenir une expression analytique pour le taux d'ionisation, ce qui était utile pour les expérimentateurs. En effet, grâce à une théorie complètement analytique on peut mieux comprendre les processus à la base des expériences. En faisant l'approximation que seulement l'électron de valence le moins lié interagit avec le champ électrique, on peut généraliser la théorie ADK aux autres atomes. Bien sûr, c'est la validité de cette approximation qui gouvernera la qualité des résultats. Dans la première section, on explorera cette théorie pour l'atome d'hydrogène. Ceci permettra aux lecteurs de se familiariser avec les étapes mathématiques et les concepts physiques nécessaires à une meilleure compréhension de notre article.

La théorie ADK fut généralisée aux molécules par Tong, Zhao et Lin ^[81] en exprimant la fonction d'onde des molécules comme une combinaison linéaire d'harmonique sphérique. Ils ont aussi adressé les complications reliées à la réduction de la symétrie qui engendre maintenant une dépendance sur l'orientation de la molécule par rapport aux lasers. Par contre, leur formalisme demeure dans l'approximation qu'un seul électron interagit avec le champ électrique. De même, il travaille dans l'approximation de Born-Oppenheimer ce qui signifie qu'il néglige toute interaction avec les vibrations de la molécule. Cette théorie eut beaucoup de succès pour expliquer les taux d'ionisation dans les molécules diatomiques. Elle se rapproche aussi beaucoup de la théorie élaborée dans notre article, car elle tient en compte la symétrie de la molécule.

Fidèle à la philosophie de ce mémoire, je ne vais pas répéter les étapes de notre article dans ce chapitre. Le lecteur pourra se référer directement à l'article présenté à la fin de ce chapitre, pour avoir les résultats importants de notre recherche. Je vais plutôt terminer cette section en discutant plus en détail les apports théoriques

apportés par notre travail. Je vais aussi clarifier ma contribution à cet article.

6.1 Présentation de la théorie ADK

Considérons un atome d'hydrogène soumis à un champ électrique constant, $\vec{E} = E\hat{z}$, dans la direction de l'axe des z . L'équation de Schrödinger de ce système s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + Ez\right)\Psi = \epsilon\Psi \quad (6.1)$$

où la fonction d'onde Ψ et l'énergie propre ϵ correspondent au système modifié par l'action du champ électrique. Dans l'équation précédente, on a utilisé comme précédemment les unités atomiques ($m = e^2 = \hbar = 1$) ce qui signifie que les énergies sont en Hartree. Il est évident que notre situation ne possède plus la symétrie sphérique, car il y a maintenant un axe privilégié qui correspond à l'axe du champ électrique (\hat{z}). Il faut donc abandonner les coordonnées sphériques qui furent utilisées tout au long de ce mémoire. Les coordonnées naturelles pour décrire cette situation sont les coordonnées paraboliques que l'on peut définir :

$$\begin{aligned} \xi &= r + z & x &= \sqrt{\xi\eta} \cos(\phi) \\ \eta &= r - z & \Rightarrow y &= \sqrt{\xi\eta} \sin(\phi) \\ \phi &= \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) & z &= \frac{1}{2}(\xi - \eta) \\ & & r &= \frac{1}{2}(\xi + \eta) \end{aligned} \quad (6.2)$$

On peut alors calculer l'expression du laplacien dans ces coordonnées en utilisant les équations précédentes et les facteurs de forme. On trouve :

$$\nabla^2 = \frac{4}{\eta + \xi} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\eta + \xi}{4\eta\xi} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (6.3)$$

Les axes de ce système de coordonnées sont des paraboles dans le plan ZY s'ouvrant dans la direction z et qui sont tournés d'un angle ϕ pour définir tout l'espace. La direction $\hat{\xi}$ est la parabole ouverte dans la direction des z positifs, alors que c'est le contraire pour la direction $\hat{\eta}$. Il faut remarquer que l'origine du système cartésien correspond au foyer de ces paraboles, voir la figure 6.1. On voit tout de suite que ces coordonnées sont appropriées à notre problème. La trajectoire de l'électron éjecté

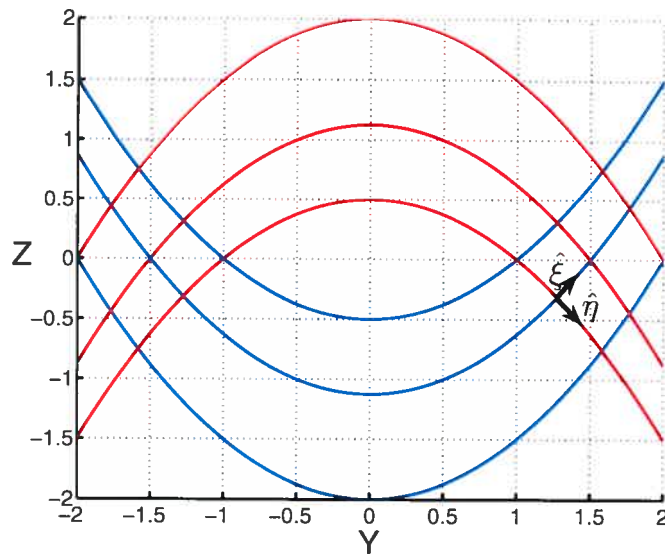


FIG. 6.1 – Graphique cartésien représentant les coordonnées ξ et η . Les courbes bleues sont les courbes de η constant et les courbes rouges sont les courbes de ξ constant. La coordonnée ϕ fait tourner ces paraboles autour de l'axe \hat{z} .

lors de l'ionisation de l'atome d'hydrogène sera une parabole dont le foyer est le noyau atomique, ce qui sera facile à décrire dans ces coordonnées. Ce sera une parabole car le noyau positif attirera l'électron éjecté grâce à un potentiel central. On verra plus loin que ce petit raisonnement purement classique donne le bon résultat.

On convertit l'équation 6.1 dans ces coordonnées et on divise par la fonction d'onde en prévision de la prochaine étape.

$$-\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \Psi}{\Psi} - \frac{2}{\eta + \xi} + \frac{E}{2} (\xi - \eta) - \epsilon = 0 \quad (6.4)$$

La stratégie à adopter pour résoudre l'équation de Schrödinger sera de supposer que notre fonction d'onde est séparable dans ces coordonnées. On verra un peu plus loin que ceci est une formulation exacte de la fonction d'onde. Je vais déjà écrire la solution pour la variable ϕ car elle correspond à la même que dans la section 1.3.3 puisque cette symétrie est conservée dans notre problème. On a donc :

$$\Psi = \frac{\chi_1(\xi)}{\sqrt{\xi}} \frac{\chi_2(\eta)}{\sqrt{\eta}} e^{im\phi} \quad (6.5)$$

Avant de remplacer cette forme dans l'équation 6.4, on calcule la valeur du laplacien divisée par la fonction d'onde, qui est de loin le terme nécessitant le plus de

manipulations algébriques. On trouve que ce terme s'écrit :

$$\frac{\nabla^2 \Psi}{\Psi} = \frac{4}{\eta + \xi} \left[\frac{\sqrt{\xi}}{\chi_1} \left(\sqrt{\xi} \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial \xi^2} + \frac{1}{4} \frac{\chi_1}{\xi^{\frac{3}{2}}} \right) + \frac{\sqrt{\eta}}{\chi_2} \left(\sqrt{\eta} \frac{\partial^2 \chi_2}{\partial \eta^2} + \frac{1}{4} \frac{\chi_2}{\eta^{\frac{3}{2}}} \right) - \frac{\eta + \xi}{4\eta\xi} m^2 \right] \quad (6.6)$$

On le remplace alors dans l'équation de Schrödinger et, avec un peu d'algèbre, on réussit à séparer les termes dépendants de chaque coordonnée.

$$\underbrace{-\frac{\xi}{2\chi_1} \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial \xi^2} + \frac{m^2 - 1}{8\xi} + \frac{E}{8}\xi^2 - \frac{\epsilon}{4}\xi}_{f(\xi)} - \underbrace{\frac{\eta}{2\chi_2} \frac{\partial^2 \chi_2}{\partial \eta^2} + \frac{m^2 - 1}{8\eta} - \frac{E}{8}\eta^2 - \frac{\epsilon}{4}\eta}_{f(\eta)} = \frac{1}{2} \quad (6.7)$$

Les deux fonctions sont indépendantes puisqu'elles ne dépendent pas des mêmes variables. Or, leur somme doit être la même pour toutes les valeurs de ξ et η . Ceci est possible seulement si ces deux fonctions sont réellement des constantes. On peut donc séparer cette équation en deux équations :

$$-\frac{\xi}{2\chi_1} \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial \xi^2} + \frac{m^2 - 1}{8\xi} + \frac{E}{8}\xi^2 - \frac{\epsilon}{4}\xi = \frac{\beta_1}{2} \quad (6.8)$$

$$-\frac{\eta}{2\chi_2} \frac{\partial^2 \chi_2}{\partial \eta^2} + \frac{m^2 - 1}{8\eta} - \frac{E}{8}\eta^2 - \frac{\epsilon}{4}\eta = \frac{\beta_2}{2} \quad (6.9)$$

où les constantes obéissent à la relation $\beta_1 + \beta_2 = 1$. On peut écrire ces deux équations sous une forme plus évocatrice en regroupant les termes pour former deux équations de Schrödinger unidimensionnelles :

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial \xi^2} + \left(V_1(\xi) - \frac{\epsilon}{4} \right) \chi_1 = 0 \quad (6.10)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi_2}{\partial \eta^2} + \left(V_2(\eta) - \frac{\epsilon}{4} \right) \chi_2 = 0 \quad (6.11)$$

où les potentiels effectifs sont :

$$V_1 = -\frac{\beta_1}{2\xi} + \frac{m^2 - 1}{8\xi^2} + \frac{E}{8}\xi \quad (6.12)$$

$$V_2 = -\frac{\beta_2}{2\eta} + \frac{m^2 - 1}{8\eta^2} - \frac{E}{8}\eta \quad (6.13)$$

Ces deux équations permettent de comprendre l'ionisation par effet tunnel de l'hydrogène (ou par extensions des molécules) soumises à des champs électriques intenses, comme dans le cas d'un laser. Le potentiel effectif ressenti par l'électron

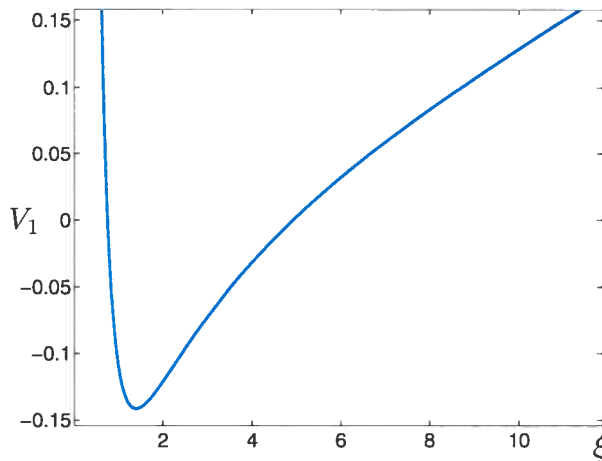


FIG. 6.2 – Potentiel effectif V_1 pour les valeurs des paramètres : $\beta_1 = 1$, $m = 2$ et $E = 0.14$. Le potentiel répulsif dû au moment angulaire de cette orbitale signifie que le minimum absolue se situe à 1.4 bohr du noyau atomique. L'électron est coincé à cette position.

change en fonction de la direction. Dans la direction du champ électrique ($\hat{\xi}$) le potentiel effectif comprend le potentiel coulombien du noyau représenté par le terme avec la constante β , le potentiel effectif provenant du moment angulaire de l'électron et le potentiel effectif provenant du champ électrique. Le potentiel provenant du moment angulaire est positif si $m > 1$ et représente donc un potentiel répulsif qui diverge lorsque ξ tend vers zéro. Il est apparent dans la figure 6.2 que la divergence positive à l'origine provient de ce terme. Ceci représente la force centrifuge qui repousse du noyau les électrons possédant de grands nombres quantiques magnétiques. De son côté, le potentiel provenant du champ électrique augmente linéairement avec la distance. Ainsi, lorsque ξ est suffisamment grand, les deux premiers termes du potentiel effectif sont négligeables et le potentiel augmente lui aussi de façon linéaire jusqu'à l'infini. Le résultat est un potentiel effectif possédant un minimum absolu centré sur la position du noyau qui est situé entre deux régions augmentant de façon monotone lorsqu'on s'éloigne de cette position. L'électron est donc maintenu dans son orbitale dans cette direction, sans aucune possibilité de pouvoir s'échapper par l'effet tunnel.

Par contre, dans la direction contraire au champ électrique ($\hat{\eta}$) la situation n'est pas tout à fait la même. Dans ce cas, le potentiel provenant du champ électrique décroît de façon linéaire avec la distance ce qui a pour effet de créer une région où

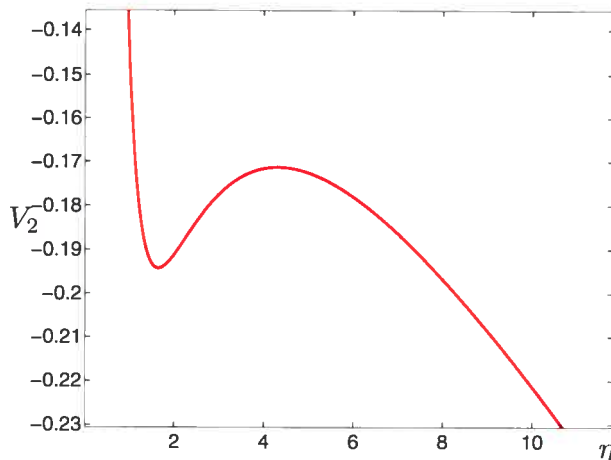


FIG. 6.3 – Potentiel effectif V_2 pour les valeurs des paramètres : $\beta_2 = 1$, $m = 2$ et $E = 0.14$. L'électron peut maintenant traverser la barrière grâce à l'effet tunnel.

le potentiel décroît de façon monotone jusqu'à l'infini, voir figure 6.3. Ceci signifie que le minimum provenant de l'atome n'est pas absolu et que le système peut minimiser son énergie en éloignant l'électron à l'infinie. Par contre, il y a formation d'une barrière de potentiel dont la hauteur et l'épaisseur dépendent de l'intensité du champ électrique E et de la constante β_2 . Cette barrière signifie premièrement que le minimum situé près de l'atome n'est pas instable. De façon classique, l'électron restera dans ce puits tant qu'il ne reçoit pas l'énergie nécessaire pour s'échapper par-dessus la barrière. Par contre, le traitement quantique de cette situation permet à l'électron de s'échapper du puits grâce à l'effet tunnel. Notre raisonnement classique est justifié par l'expression du potentiel effectif. L'électron pouvant se libérer du noyau est éjecté dans la direction de la parabole orienté dans la direction contraire au champ électrique. Bien sûr, ceci est dû au signe négatif de la charge de l'électron.

Il faut maintenant calculer le taux d'ionisation, c'est-à-dire le flux d'électrons s'échappant de notre atome d'hydrogène. Pour cela, on va supposer que l'atome d'hydrogène est dans son niveau fondamental, soit $\epsilon = -\frac{1}{2}$, le nombre quantique magnétique est nul ($m = 0$) et $\beta_2 = \frac{1}{2}$. Ceci simplifiera grandement les calculs du taux d'ionisation. Il faut alors calculer la forme de la fonction d'onde dans les trois régions : à l'intérieur du puits, dans la barrière de potentiel et dans la région extérieure. À l'intérieur du puits, la fonction d'onde correspond simplement à l'orbitale atomique 1s. Dans la barrière, c'est une onde évanescente qui diminue de façon exponentielle. Enfin, dans la région extérieure, la fonction d'onde doit ressembler à celle d'un électron libre. Pour trouver la quantité de mouvement de

l'électron, on écrit la fonction d'onde sous la forme :

$$\chi_2(\eta) = Ae^{iS(\eta)+\delta} \quad (6.14)$$

que l'on insère dans l'équation 6.11 pour trouver :

$$-i\frac{\partial^2 S}{\partial \eta^2} + \left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)^2 = \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{E}{4}\eta - \frac{1}{4} \quad (6.15)$$

Or, pour un électron libre on a $S = p\eta$, où p est la quantité de mouvement de l'électron. On peut alors calculer sa valeur en remplaçant cette quantité dans l'équation précédente :

$$p(\eta) = \sqrt{\frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{E}{4}\eta - \frac{1}{4}} \quad (6.16)$$

La quantité de mouvement de l'électron nous sera utile dans la détermination de la fonction d'onde à l'extérieur de la barrière de potentiel. Ayant écrit la fonction d'onde dans les différentes régions, il faut maintenant faire la connexion entre les trois solutions pour s'assurer de la continuité de la fonction d'onde et de sa première dérivée. Cette procédure viendra déterminer les constantes dans la forme de notre fonction d'onde. Ceci correspond à la théorie WKB qui est expliquée dans plusieurs recueils de mécanique quantique. Je réfère donc le lecteur au livre de Liboff [82] pour la détermination de la fonction d'onde à l'extérieur de la barrière :

$$\Psi = \left(\frac{\eta_0}{2\pi p\eta}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\epsilon+\eta_0}{2} + i \int_{\eta_0}^{\eta} p(\eta') d\eta' + \frac{i\pi}{4}} \quad (6.17)$$

Il est important de mentionner que cette fonction d'onde dépend de la nature de l'orbitale atomique qui contribue l'électron. Ici, on ne retrouve pas de signe évident de cela, mais c'est simplement parce que l'on a choisi l'orbitale 1s qui est simplement sphérique. Toute la structure de cette orbitale sera contenue dans le pré-facteur de l'exponentielle, comme on le verra plus loin. De même, la constante η_0 correspond à la position où la barrière cesse d'entraver la fonction d'onde. Ce paramètre est nécessaire pour la théorie WKB, il correspond à la position où on égalise les fonctions d'onde, et n'est pas critique dans l'obtention du résultat final. Pour une définition graphique, voir la figure 6.4. On peut remplacer dans la fonction d'onde la valeur de la quantité de mouvement de l'électron trouvée précédemment. Or, comme on s'intéresse à la valeur asymptotique de la fonction d'onde, on peut simplifier l'expression de la quantité de mouvement en négligeant des termes. Dans le pré-facteur de l'exponentielle on peut prendre p à l'ordre zéro en $\frac{1}{\eta}$:

$$p(\eta) \approx \frac{1}{2}\sqrt{E\eta - 1} \quad (6.18)$$

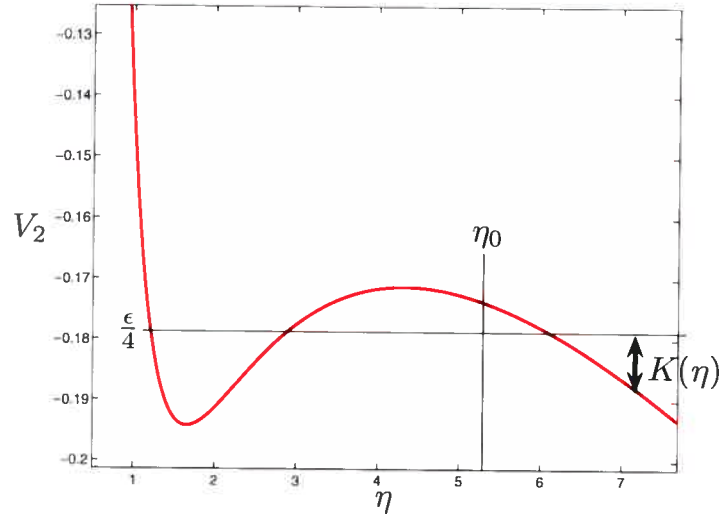


FIG. 6.4 – Potentiel effectif V_2 pour les valeurs des paramètres : $\beta_2 = 1$, $m = 2$ et $E = 0.14$. On a maintenant ajouté la position η_0 pour le formalisme WKB et l'énergie cinétique de l'électron éjecté $K(\eta)$. Il faut noter que le paramètre η_0 est choisi arbitrairement à l'intérieur de la barrière de potentiel.

alors que l'on doit garder jusqu'au premier ordre en $\frac{1}{\eta}$ pour l'exposant :

$$p(\eta) \approx \frac{1}{2} \sqrt{E\eta - 1} + \frac{1}{\eta} \frac{1}{\sqrt{E\eta}} \left(1 - \frac{1}{2} E\eta^2\right) \quad (6.19)$$

On peut alors évaluer l'intégrale présente dans l'exponentielle et qui donne directement :

$$\begin{aligned} \int_{\eta_0}^{\eta} p(\eta') d\eta' &= \int_{\eta_0}^{\eta} d\eta' \left[\frac{1}{2} \sqrt{E\eta' - 1} + \frac{1}{\eta'} \frac{1}{\sqrt{E\eta'}} \left(1 - \frac{1}{2} E\eta'^2\right) \right] \\ &= \left[\frac{-2E\eta}{(E\eta)^{\frac{3}{2}}} + \frac{E^2\eta^3}{3(E\eta)^{\frac{3}{2}}} + \frac{(E\eta - 1)^{\frac{3}{2}}}{3E} \right]_{\eta_0}^{\eta} \\ &= \left[\frac{-2E\eta}{(E\eta)^{\frac{3}{2}}} + \frac{E^2\eta^3}{3(E\eta)^{\frac{3}{2}}} + \frac{(E\eta - 1)^{\frac{3}{2}}}{3E} \right] - \left[\frac{-2E\eta_0}{(E\eta_0)^{\frac{3}{2}}} + \frac{E^2\eta_0^3}{3(E\eta_0)^{\frac{3}{2}}} + \frac{(E\eta_0 - 1)^{\frac{3}{2}}}{3E} \right] \end{aligned}$$

La prochaine étape consiste alors à supposer que l'on a choisi notre variable η_0 suffisamment petite pour que $E\eta_0 \ll 1$. On peut alors le négliger dans le dernier terme de notre équation précédente. Ceci vient simplifier considérablement la forme de la densité de probabilité de notre électron, car seulement ce dernier terme devient complexe et survit à la multiplication par le complexe de la fonction d'onde :

$$|\Psi|^2 \approx \frac{4}{\pi E\eta\sqrt{E\eta - 1}} e^{-\xi} e^{-\frac{2}{3E}} \quad (6.20)$$

Comme on l'a mentionné précédemment, le taux d'ionisation correspond au flux d'électrons dans la direction $\hat{\eta}$. Il faut alors calculer le courant passant

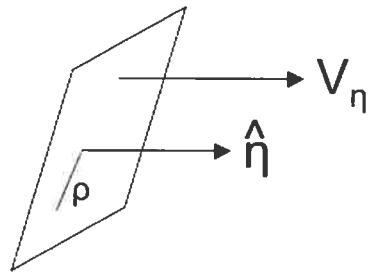


FIG. 6.5 – Schéma du flux d'électron dans la direction $\hat{\eta}$. Le plan perpendiculaire à une aire déterminée par la distance ρ .

à travers un plan perpendiculaire à cette direction, voir le schéma 6.5. Il faut déterminer la vitesse de l'électron éjecté dans cette direction. Pour cela, on va utiliser la conservation de l'énergie : l'énergie cinétique acquise par l'électron doit correspondre à la perte d'énergie potentielle de celui-ci. Ainsi, selon la figure 6.4 on voit que l'énergie cinétique de cet électron est donné par :

$$K(\eta) = \frac{\epsilon}{4} - \left(-\frac{E}{8}\eta \right) = \frac{1}{8}(E\eta - 1) = \frac{V_{\eta}^2}{2} \quad (6.21)$$

On peut maintenant calculer le taux d'ionisation que l'on définit comme étant :

$$\omega(E) = \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho |\Psi|^2 V_{\eta} \quad (6.22)$$

avec la distance ρ définie grâce aux facteurs de formes, $\rho = \sqrt{\xi\eta}$. On trouve alors que le taux d'ionisation est donné par :

$$\omega(E) = \frac{4}{E} e^{-\frac{2}{3E}} \quad (6.23)$$

ou si on insère toutes les constantes :

$$\omega(E) = \frac{8I_p E_{1s}}{\hbar E} e^{-\frac{2E_{1s}}{3E}} \quad (6.24)$$

où I_p est l'énergie d'ionisation qui pour le fondamental de l'hydrogène est de 13.6 eV et E_{1s} est une constante valant $5.14 \times 10^9 \frac{V}{cm}$. Ce résultat simple permet de calculer le taux d'ionisation dans la limite où le champ électrique constant n'est pas trop intense. En effet, si c'était le cas, il supprimerait la barrière de potentiel rendant notre analyse superflue. De même, le taux d'ionisation^[81] pour un champ oscillant lentement est donné par :

$$\omega(E) = \left(\frac{3E}{\pi(2I_p)^{\frac{3}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_{stat}(E) \quad (6.25)$$

Dans la dernière expression, ω_{stat} est le taux d'ionisation trouvé pour le champ constant. Pour se rapprocher de l'expérience, on peut alors calculer l'intensité de saturation définie comme étant le prolongement linéaire de la pente maximale de la

probabilité d'ionisation en fonction de l'intensité du laser jusqu'à l'axe de l'intensité. Il est facile de calculer l'ionisation :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = (N_0 - N)\omega(E) \quad (6.26)$$

ce qui donne comme solution :

$$\frac{N}{N_0} = 1 - e^{-\int \omega(E) dt} \quad (6.27)$$

De façon générale, on trouve que la probabilité d'ionisation dépend fortement de l'intensité du laser, grâce à la dépendance du taux d'ionisation sur le champ électrique. En connaissant le taux d'ionisation, on peut alors calculer la probabilité d'ionisation et ainsi l'intensité de saturation de façon graphique.

6.1.1 La théorie ADK moléculaire

La théorie précédente a été dérivée pour le cas de l'atome d'hydrogène et peut être généralisée aux autres atomes en supposant que seulement l'électron le moins lié, c'est-à-dire celui occupant l'orbitale la plus haute en énergie, interagit assez fortement avec le champ pour pouvoir s'échapper. Cette approximation n'est pas trop mauvaise, car le théorème d'annulation de Cohen et Heine montre bien que l'électron de l'orbitale la plus élevée est celui pour lequel le potentiel est le plus écranté. Il faut par contre garder en mémoire que cette approximation sera surtout valable pour les gaz nobles car ceux-ci ne formeront pas de molécules et l'on pourra les étudier le plus facilement.

Pour traiter ces éléments hydrogénoïdes, on peut simplement remplacer l'énergie d'ionisation par celle de notre complexe et incorporer les facteurs provenant de la forme des orbitales, que nous n'avons pas considérés en s'intéressant à l'orbitale $1s$ de l'hydrogène :

$$\omega(E) = |C_{nlm}|^2 \left(\frac{3E}{\pi p}\right)^{\frac{1}{2}} I_{nlm} G_{lm} \left(\frac{2p}{E}\right)^{2n-|m|-1} e^{-\frac{2n}{3E}} \quad (6.28)$$

Dans cette équation, I_{nlm} est l'énergie d'ionisation à partir de l'orbitale possédant les nombres quantiques n , l et m de notre atome, les coefficients C_{nlm} sont les coefficients décrivant ces orbitales, $p = \sqrt{2I_{nlm}}$ et $G_{lm} = \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2^{|m|}|m|!(l-|m|)!}$ est la normalisation des polynômes de Legendre. Cette formule permet de reproduire assez

bien le comportement des gaz rares. Par contre, si on essaye de l'appliquer à une molécule, en utilisant les paramètres de son HOMO dans l'équation précédente, la formule précédente ne donne pas de bons résultats. La raison en est simple, la symétrie sphérique (ou parabolique) a été au coeur de notre dérivation de la théorie ADK. Or, cette symétrie n'est plus valide à l'intérieur des molécules, pour lesquelles le potentiel dépend fortement de l'interaction avec les atomes voisins. La fonction d'onde ne peut donc pas être représentée par une harmonique sphérique et le modèle précédent se dégrade.

La théorie ADK moléculaire dérivée par Tong, Zhao et Lin ^[81] permet de pallier à ce problème en écrivant la fonction d'onde de l'électron de valence le plus haut en énergie d'une molécule comme une combinaison linéaire d'harmonique sphérique.

$$\Psi^m(r) = \sum_l C_l R_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (6.29)$$

Les nombres quantiques l et m doivent maintenant être définis en prenant l'axe de symétrie la plus élevée de la molécule comme référence et l'on suppose également que le champ électrique est appliqué dans cette direction. La partie radiale de la fonction d'onde asymptotique a alors la forme :

$$R_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} r^{\frac{Z_C}{p}-1} e^{-pr} \quad (6.30)$$

où Z_C est la charge effective de la molécule. De même, on ne garde que le terme dominant des harmoniques sphériques selon la direction du champ, $\theta \sim 0$:

$$Y_{lm} \approx Q_{lm} \frac{\sin^{|m|}(\theta) e^{im\phi}}{2^{|m|} |m|! \sqrt{2\pi}} \quad (6.31)$$

avec Q_{lm} définit comme étant la constante de normalisation des harmoniques sphériques présentée dans l'équation III.1. La fonction d'onde dans la région externe du potentiel peut donc être écrite comme étant :

$$\begin{aligned} \Psi^m(r) &\approx \sum_l C_l Y_{lm}(\theta, \phi) r^{\frac{Z_C}{p}-1} e^{-pr} \\ &\approx \sum_l C_l Q_{lm} \frac{\sin^{|m|}(\theta) e^{im\phi}}{2^{|m|} |m|! \sqrt{2\pi}} r^{\frac{Z_C}{p}-1} e^{-pr} \\ &\approx B(m) r^{\frac{Z_C}{p}-1} e^{-pr} \frac{\sin^{|m|}(\theta) e^{im\phi}}{2^{|m|} |m|! \sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (6.32)$$

Dans l'équation précédente, on a défini le coefficient de symétrie :

$$B(m) = \sum_l C_l Q_{l,m} \quad (6.33)$$

Maintenant que l'on a défini la fonction d'onde dans la région externe, on peut calculer le taux d'ionisation par la même procédure que précédemment pour trouver :

$$\omega(E, 0) = \frac{B^2(m)}{2^{|m|} |m|!} \frac{1}{p^{\frac{2Z_C}{p} - 1}} \left(\frac{2p^3}{E} \right)^{\frac{2Z_C}{p} - |m| - 1} e^{-\frac{2p^3}{3E}} \quad (6.34)$$

Il faut maintenant faire attention à la nuance notée dans la dépendance de notre taux d'ionisation. Il dépend de l'orientation de la molécule dans le champ électrique ; le résultat donné précédemment correspond au taux d'ionisation d'une molécule parfaitement alignée avec le champ. On se rappelle que notre définition de l'alignement était que le champ pointe dans la même direction que l'axe de plus haute symétrie qui servait à définir nos nombres quantiques l et m . Cette subtilité n'existait pas dans le cas des atomes, car les fonctions d'onde étaient toujours symétriques. Si la molécule n'est pas alignée, on peut alors écrire le coefficient de symétrie :

$$B(m') = \sum_l C_l D_{m,m'}^l(R) Q_{l,m} \quad (6.35)$$

où $D_{m,m'}^l(R)$ est la matrice de rotation des harmoniques sphériques et R est l'angle d'Euler entre le champ électrique et l'axe de la molécule. On peut donc réécrire le taux d'ionisation :

$$\omega(E, R) = \sum_{m'} \frac{B^2(m')}{2^{|m'|} |m'|!} \frac{1}{p^{\frac{2Z_C}{p} - 1}} \left(\frac{2p^3}{E} \right)^{\frac{2Z_C}{p} - |m'| - 1} e^{-\frac{2p^3}{3E}} \quad (6.36)$$

Il faut noter que les deux formules seront d'une grande utilité pour comparer les résultats expérimentaux avec la théorie. Il est possible d'aligner les molécules avant la mesure en utilisant un champ électrique polarisé de façon linéaire avec une basse intensité, pour ne pas les ioniser prématurément. Il faut donc que la durée de l'impulsion soit assez longue pour permettre aux molécules de s'aligner. Dans ce genre d'expérience, on peut utiliser directement l'équation 6.34. Par contre, si aucune mesure n'est prise pour aligner les molécules, il faut utiliser l'équation 6.36 que l'on intègre sur tous les angles d'Euler.

6.2 Discussion de la contribution scientifique apportée par notre recherche

Dans les théories de type ADK, on ne considère que la fonction d'onde de l'électron de plus haute énergie. Il est implicite dans ce traitement que l'on se situe à l'intérieur de l'approximation des électrons non-interagissants. Pire encore, on suppose que seulement un électron interagit avec le champ électrique. On néglige alors tous les effets à plusieurs électrons, dont le changement de l'écrantage dû à une réorganisation des électrons restants dans la molécule. Cette réorganisation est le résultat de l'interaction entre le champ électrique et les électrons de valence de moindre énergie. Elle correspond donc à une polarisation de notre molécule, qui se manifeste souvent par une déformation de la molécule. Ceci vient modifier l'interaction entre la molécule et l'électron éjecté et donc, elle vient modifier le taux d'ionisation.

Les limites du modèle ADK moléculaire ont souvent été explorées expérimentalement^[83]. Déjà dans les molécules diatomiques, on se heurte à des cas pathologiques. Un phénomène célèbre dans ce type de molécule est la diminution de leurs taux d'ionisation par rapport à ceux de l'atome de gaz rare associé, c'est-à-dire l'atome de gaz rare possédant l'énergie d'ionisation la plus semblable. Les conclusions de ce modèle sont que cette diminution provient simplement d'argument géométrique provenant de la nature des HOMOs. Certaines molécules diatomiques possèdent des HOMOs de type σ qui possèdent une structure dans l'axe de la molécule. Ainsi, lorsque la molécule est alignée avec le champ, celui-ci se couple bien avec la HOMO. Par contre, dans certaines autres molécules, comme O_2 , la HOMO est une orbitale de type π qui possède une structure perpendiculaire à l'axe de la molécule. Dans ce cas, le champ ne se couple pas bien avec cette orbitale lorsque le champ est aligné avec la molécule. Bien que plusieurs cas soient expliqués de façon élégante grâce à la théorie ADK moléculaire, elle prédit faussement que la molécule F_2 possède une telle diminution.

De plus, dans les molécules plus larges l'approximation d'un seul électron interagissant semble incompatible avec les résultats expérimentaux. En comparant les intensités de saturation avec plusieurs modèles, Bhardwaj et associés^[84] ont mon-

tré que les effets introduits par le dipôle induit dans la molécule sont importants dans le C_{60} . De même, des études ont montré le même phénomène dans des cycles aromatiques [85] et de petits agrégats métalliques [86].

La contribution majeure de cet article fut l'élaboration d'une théorie prenant en compte les effets de polarisation des électrons de valence qui restaient liés à la molécule. Cette polarisation est induite par le champ électrique externe ainsi que celui produit par l'électron éjecté. Ceci permet d'écrire une équation pour l'ionisation par effet tunnel qui ne dépend que d'un seul électron, mais qui incorpore dans le potentiel un terme provenant du dipôle induit et un autre provenant de l'image de l'électron éjecté. On peut alors calculer la fonction d'onde de l'électron éjecté et ensuite utiliser les étapes de la théorie ADK pour dériver le taux d'ionisation. Le prix à payer pour incorporer ces effets est que la théorie n'est plus analytique, mais quasi-analytique, c'est-à-dire que la forme de l'expression est analytique, mais elle comprend une intégrale nécessitant une approche numérique.

Cette théorie fut élaborée par le groupe de recherche du professeur Brabec et elle a permis aussi d'expliquer comment la réorganisation survient pendant l'ionisation et pourquoi l'effet Stark n'a aucune influence sur l'ionisation. Elle est expliquée dans notre article à la fin de ce chapitre.

6.2.1 Ma contribution dans l'élaboration de cet article

La spécialité du groupe de Michel Côté n'étant pas l'étude de l'interaction laser-matière, nous n'avons pas pris part dans l'élaboration du modèle théorique. On a plutôt contribué à appliquer ce modèle dans le cas de l'ionisation successive de la molécule de C_{60} . Dans le modèle, il y a plusieurs paramètres devant être déterminés par des calculs électroniques : l'énergie d'ionisation de l'électron à partir de l'orbitale la plus haute en énergie et les coefficients permettant de décrire cette orbitale en terme d'ondes planes. Les calculs des propriétés électroniques étant notre spécialité, nous contribuâmes surtout aux calculs de ces paramètres.

La première étape fut de déterminer les harmoniques sphériques contribuant à la HOMO de la molécule de C_{60} . Pour ce faire, j'ai utilisé la théorie des groupes pour décomposer la représentation du groupe I_h auquel appartient la HOMO en terme des harmoniques sphériques. Elle obéit à la représentation H_u , ce qui était

connu depuis longtemps dans la littérature. Il faut aussi savoir que les caractères des harmoniques sphériques sont donnés par :

$$\chi_Y(\phi) = \sum_{m=-j}^j e^{im\phi} = \frac{\sin([j + 1/2]\phi)}{\sin(\phi/2)} \quad (6.37)$$

On peut donc trouver le caractère associé à chacun des éléments du groupe de symétrie du C_{60} . Ceci est assez simple, il faut simplement calculer l'angle associé à chacune des symétries et la remplacer dans l'équation précédente. On peut ensuite décomposer notre représentation en sommant sur tous les éléments de notre groupe le produit des caractères des harmoniques sphériques avec celui de la représentation :

$$A_{l,m} = \sum_T \chi_Y(\phi(T)) \chi_{H_u} \quad (6.38)$$

où $A_{l,m}$ est le nombre de fois que cet harmonique sphérique est présent dans cette représentation, T représente les éléments du groupe I_h et χ_{H_u} sont les caractères de la représentation de la HOMO. Maintenant, si A_{lm} est non nul, l'harmonique sphérique correspondante est présente dans notre HOMO. On calcule alors qu'elle se décompose en harmoniques sphériques possédant $l = 5, 7, 9, 11, \dots$. Sachant ceci, on peut déjà voir que, pour cette molécule, les effets du moment angulaire seront importants. Pour avoir plus de détails sur la théorie des groupes, je recommande la lecture du livre de Heine ^[87].

Avec ce résultat, il était maintenant possible de calculer de manière efficace les coefficients C_{lm} . J'ai commencé par réaliser un calcul DFT-LDA pour obtenir la fonction d'onde du C_{60} sur une grille de point dans l'espace réel. J'ai ensuite écrit un programme MATLAB qui réalisait l'intégration angulaire de cette fonction d'onde multipliée par les harmoniques sphériques. Le résultat était les coefficients multipliés par les fonctions radiales.

$$\langle Y_{l,m} | \Psi(r) \rangle = C_{l,m} f_{l,m}(r) \quad (6.39)$$

On calcule ensuite les coefficients en renormalisant la fonction radiale de telle sorte que $f_l(r = z_0) = 1$, où z_0 est un des points où la quantité de mouvement de l'électron est nul. Cette procédure a été utilisée pour calculer les coefficients des premières harmoniques sphériques pour le C_{60} et le benzène. Ces résultats sont discutés dans l'article et je ne vais pas les répéter ici.

Le dernier paramètre est l'énergie d'ionisation à partir de l'orbitale moléculaire la plus élevée en énergie. Le taux d'ionisation est très sensible à ce paramètre comme l'atteste la présence du paramètre p dans les équations précédentes. Ainsi, une petite erreur dans ce paramètre peut engendrer des différences importantes lorsque l'on compare nos résultats avec l'expérience. Il est donc crucial de déterminer avec une bonne précision la valeur de ce paramètre. De plus, il est bien connu que les énergies orbitales de Kohn-Sham n'ont pas réellement de sens physique. Le théorème de Koopman, qui permet d'interpréter l'énergie orbitale de Hartree-Fock comme étant l'énergie d'ionisation nécessaire pour arracher l'électron de cette orbitale, ne s'applique habituellement pas à la DFT, car les approximations faites dans les fonctionnelles l'invalide. Il n'y a donc aucune relation valide entre les énergies propres que j'ai calculées et l'énergie d'ionisation.

Une autre façon d'aborder ce problème est de constater que le potentiel utilisé dans les calculs DFT ne possède pas les bonnes limites asymptotiques. Au lieu de s'annuler en $\frac{1}{r}$ comme le potentiel coulombien, il s'annule de façon exponentielle. Cette diminution beaucoup plus rapide signifie que les énergies d'ionisation dans les calculs DFT sont méthodiquement sous-estimées. Cette erreur est causée par la dépendance des fonctionnelles, qui ne parvient pas à localiser le trou d'échange-corrélation sur la molécule lorsqu'on éloigne l'électron. Ces fonctionnelles étant basées sur le gaz d'électron libre, le trou d'échange-corrélation demeure centré sur les électrons ce qui signifie que lorsque l'électron quitte la molécule, le trou d'échange-corrélation quitte la molécule aussi. Celle-ci ne se charge donc pas autant qu'elle le devrait, ce qui a tendance à faire décroître le potentiel plus rapidement.

La nécessité d'avoir un potentiel d'ionisation assez précis pour comparer la validité de la théorie à plusieurs électrons élaborée dans notre article est incompatible avec les limites des calculs DFT. On a donc choisi d'utiliser les énergies d'ionisation expérimentales dans le calcul des intensités de saturation dans le C_{60} . Ceci a permis un bon accord entre la théorie et l'expérience.

CHAPITRE 7

ARTICLE : THEORY OF TUNNEL IONIZATION IN COMPLEX SYSTEMS

Physical Review Letters **95**, 073001 (2005)

Enfin, ce chapitre est composé de l'article *Theory of tunnel ionization in complex systems* publié dans la revue *Physical Review Letters* et dont l'on a déjà élaboré une revue de la littérature et un survol de la théorie de base dans le chapitre précédent. De même, on a mentionner que, pour cet article, ma contribution a été de calculer les termes dominants, ainsi que leurs coefficients, de la décomposition de la fonction d'onde de l'électron de plus haute énergie en harmoniques sphériques. Mes résultats ont permis de comparer la théorie avec l'expérience, ce qui est une étape cruciale dans l'acceptation d'une théorie. Je n'ai pas participé à la première rédaction de cet article, seulement a ses corrections subséquentes.

Theory of tunnel ionization in complex systems

Thomas Brabec^{1,*}, Michel Côté², Paul Boulanger², Lora Ramunno¹

¹Center for Photonics Research, University of Ottawa, Ottawa, K1N 6N5 ON,
Canada

²Département de Physique, Université de Montréal, Montreal, H3C 3J7 QC,
Canada

A quasi-analytical theory of tunnel ionization is developed which is applicable to general complex systems, such as large molecules. Our analysis reveals strong deviations from conventional tunnel ionization theories, dependent upon the system's geometry, angular momentum, and polarizability. A comparison of our theory with recent C₆₀ ionization experiments yields reasonable agreement.

Intense femtosecond laser fields are an important tool for the measurement and coherent control of microscopic processes in complex materials [88, 89]. Tunnel ionization often plays a key role in these processes, making a thorough understanding of ionization essential.

Ionization in noble gas atoms and diatomic molecules is well reproduced by conventional tunnel ionization theories, such as ADK (Ammosov-Delone-Krainov) and MO-ADK (molecular-ADK) [80, 81, 90-92]. These are based on the single active electron (SAE) approximation, where only the weakest bound valence electron interacts with the laser. Recent investigations [93-97] showed that the SAE approximation fails for large molecules. Since a full numerical solution of systems with more than two electrons is beyond reach [98], there is a demand for an ionization theory that can handle complex materials.

This demand is met by our paper. A tunnel ionization theory applicable to complex systems is developed. The paper is organized in three parts.

First, a long-range multi-electron strong-field (LMS) ansatz is introduced. Starting from the multi-electron Schrödinger equation, a single electron equation for the tunneling electron is derived. Our analysis generalizes SAE theories [80, 81, 90-92] and puts them on a solid theoretical footing. The LMS approach takes into account the long-range interaction between tunneling and core electrons and proves that it

can be accounted for by the system polarizability [96, 97]. Further, it solves the long standing issue of why the laser induced Stark shift does not affect tunneling, and reveals how bound electron reconfiguration takes place during tunnel ionization.

In the second part, the obtained equation is solved analytically along the lines of ADK theory, yielding expressions for the ionization rate and momentum distribution of the electron wavepacket born in the continuum. In contrast to previous theories our analysis also takes account of the angular momentum barrier. We find that the width and shape of the momentum distribution in complex materials show strong deviations from ADK theory.

In the last part, our theory is applied to C_{60}^{Z+} with $Z = 1 - 9$. Comparing ionization probabilities and momentum distributions with recent experiments [96, 97] shows reasonable agreement and corroborates the validity of our approach. Finally, our analysis of C_{60} shows that the angular momentum of the HOMO imprints a signature on the momentum distribution of tunnel ionized electrons that can be used to study ultrafast electronic reconfiguration dynamics in complex materials.

Tunnel ionization takes place in the quasi-static limit [80, 92], i.e. the laser remains constant during the tunneling process. Therefore, our derivation starts from the time-independent, n -electron Schrödinger equation (in atomic units),

$$-I_n \Psi_n = \left[\sum_{j=1}^n (H_j - \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{E}) + V_{ee}^n \right] \Psi_n, \quad (7.1)$$

where $H_j = T_j + V_j$ denotes the field free single-electron Hamiltonian of the j -th electron with $T_j = -(1/2)\nabla_j^2$, and V_j the attractive potential due to the nuclei with total charge m . The second term in (7.1) represents the electron laser dipole interaction with $\mathbf{E} = -\hat{\mathbf{z}}E$. The repulsive interaction potential of the n electrons is $V_{ee}^n = \sum_{k < j}^n 1/|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|$. The charge of the parent ion before and after ionization is $Z - 1 = m - n$ and $Z = m - n + 1$, respectively. Finally, the laser dressed wavefunction and total energy of the n -electron ground state are denoted by $\Psi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ and I_n , respectively. Second order perturbation theory yields $I_n = \mathcal{I}_n - (1/2)\beta_n E^2$ with \mathcal{I}_n the field free total energy and β_n the polarizability tensor component along \mathbf{E} .

Equation (7.1) is solved by using our LMS ansatz $\Psi_n(\mathbf{r}_r, \mathbf{r}) = \Psi_{n-1}(\mathbf{r}_r, \mathbf{r}) \otimes \Psi_t(\mathbf{r})$, where Ψ_{n-1} is the ground state of the ionized system in the combined fields of laser and escaping electron, and Ψ_t denotes the wavefunction of the tunneling electron. For convenience, the ionizing electron is assigned the coordinate $\mathbf{r} = \mathbf{r}_n$, and $\mathbf{r}_r = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1})$ refers to the the residual bound electrons. The neglect of anti-symmetrization between tunneling and core electrons in the LMS ansatz is valid asymptotically for $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}_r|$, as the overlap integrals between tunneling and bound electrons become negligible. Further, V_{ee}^n can be expanded to second order in $|\mathbf{r}|$, yielding $V_{ee}^n = V_{ee}^{n-1} + (n-1)/|\mathbf{r}| + \sum_{j=1}^{n-1} \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{d}$. Here, V_{ee}^{n-1} denotes the interaction between the $n-1$ core electrons. The second and third term represent the monopole and dipole interaction between tunneling and core electrons, with $\mathbf{d} = (\mathbf{r}/|\mathbf{r}|^3) \approx \hat{\mathbf{z}}d$ and $d = 1/z^2$.

The LMS ansatz is conceptually equivalent to the Born-Oppenheimer approach, which is used to decouple the motion of nuclei and electrons in molecules. It relies on the assumption that the bound electrons follow adiabatically changes induced by the tunneling electron. This assumption excludes the nonadiabatic population of excited bound states. Under the barrier the electron wavefunction follows adiabatically the laser and thus creates an electric field with laser frequency ω . The adiabatic approximation is valid as long as the change of the field created by the tunneling electron is slow as compared to the transition frequency between ground and first excited state of the residual ion, i.e. $\omega < \omega_{n-1}$.

Following the Born-Oppenheimer derivation^[99], Eq. (7.1) can be decoupled into two equations, separating Ψ_{n-1} and Ψ_t . The bound electron part satisfies

$$-I_{n-1}\Psi_{n-1} = \left[\sum_{j=1}^{n-1} (H_j - z_j E_t) + V_{ee}^{n-1} \right] \Psi_{n-1}, \quad (7.2)$$

where $I_{n-1} \approx \mathcal{I}_{n-1} - (1/2)\beta_{n-1}E_t^2$ is the total energy of the electronic ground state of the ionized medium dressed by the combined laser and tunneling electron field, $E_t = E - d$. The total energy of the field free electronic state is \mathcal{I}_{n-1} and β_{n-1} is the polarizability.

The equation for the tunneling electron is

$$-(I_n - I_{n-1})\Psi_t = \left(\langle T \rangle - \frac{\mathcal{Z}}{|\mathbf{r}|} - zE \right) \Psi_t. \quad (7.3)$$

The second term on the RHS contains the monopole contributions of the ions and bound electrons. The first term, $\langle T \rangle = \langle \Psi_{n-1} | T | \Psi_{n-1} \rangle$, contains an integration over $d^3\mathbf{r}_r$. The kinetic operator is applied with respect to \mathbf{r} yielding $\nabla^2 \Psi_{n-1} \Psi_t = \Psi_{n-1} \nabla^2 \Psi_t + 2\nabla \Psi_{n-1} \nabla \Psi_t + \Psi_t \nabla^2 \Psi_{n-1}$. Similar to Born Oppenheimer theory the second and third term can be neglected^[99]. Perturbation theory shows they contribute to higher order multipole terms.

The energy difference in (7.3) can be written as $I_n - I_{n-1} = I_p + (1/2)[\beta_{n-1}E_t^2 - \beta_n E^2]$ with $I_p = \mathcal{I}_n - \mathcal{I}_{n-1}$ the field free ionization potential of the HOMO (highest occupied molecular orbital). As the change in polarizability due to the removal of a single electron is generally small, $\beta_n - \beta_{n-1} \approx 0$, the laser induced Stark effect cancels. This answers the long standing question of why the laser induced Stark shift does not affect tunnel ionization. Setting $\beta = \beta_n = \beta_{n-1}$ gives $I_n - I_{n-1} \approx I_p + \Delta I_p$ with $\Delta I_p \approx -2\beta E/z^2 + \beta/z^4$. The first and second term are due to the laser induced dipole and the image charge of the tunneling electron, respectively.

With the above approximations Eq. (7.3) becomes

$$\begin{aligned} I_p \Psi_t &= \left(\frac{1}{2} \nabla^2 - V(\mathbf{r}) + zE \right) \Psi_t \\ V(\mathbf{r}) &= -\frac{\mathcal{Z}}{|\mathbf{r}|} + \frac{2\beta E}{z^2} - \frac{\beta}{z^4}. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Equation (7.4) is the first main result of this paper, generalizing ADK/MO-ADK theory to describe complex materials. The interaction between core and ionizing electrons is accounted for by β .

Conventional SAE theories do not describe the reconfiguration of the remaining bound electrons during tunnel ionization. Our analysis reveals the following picture. The potential barrier modification in (7.4) can also be interpreted as a change in binding energy of the tunneling electron by ΔI_p . Because the total energy I_n has to remain conserved during ionization, the residual bound electron energy I_{n-1} must

undergo a Stark shift by $-\Delta I_p$, see (7.2). As a result of the coupling caused by energy conservation, the residual electron core reconfigures into its new ground state following adiabatically the motion of the leaving electron.

For a charged sphere of radius a the polarization terms in (7.4) agree asymptotically with the classical, electrostatic expression $2\beta E/z^2 - \mathcal{Z}/z - \beta/[z^4(1 - (a/z)^2)]$ [96, 97]. Close to the molecule surface the dipole approximation fails and the classical image charge terms differ. Quantum mechanically, both terms show deviation close to the surface ($\approx 1\text{\AA}$). Guided by the following picture we neglect these changes in a first order approximation. The integrated area under the potential curve determines the exponent of the tunneling rate. When the tunneling barrier is large, the contributions close to the surface present only a small part of the integrated area. Only close to the barrier suppression intensity do the near field contributions dominate the tunneling exponent. However, in this range the tunneling exponent goes to zero, and errors in the exponent ($\exp[\mathcal{O}(0)] \approx 1$) have little weight.

In the second part of the paper Eq. (7.4) is solved to determine ionization in complex materials. In standard ionization theory [80, 81, 90-92] the (angular momentum-) l -barrier $(l + 1/2)^2/r^2$ is neglected. As complex systems can have large l values, this effect must be accounted for. Quasi-classically the angular momentum $l(l + 1)$ has to be substituted by $(l + 1/2)^2$ [100]. We solve (7.4) in two limits; near the surface, where laser field effects are weak and the l -barrier is most pronounced and far from the surface, where the laser field dominates and the l -barrier is negligible. The two solutions are connected in the intermediate area.

The solution close to the surface starts from spherical coordinates, $r = |\mathbf{r}|$, θ , ϕ . As only parts of the wavefunction in a narrow cone along the laser electric field, $\theta \approx 0$, contribute to tunnel ionization, the solution can be greatly simplified. Using $\cos(\theta) \approx 1$, angular and radial parts of Eq. (7.4) are decoupled and the solution can be written as $\Psi_t = \sum_{lm} C_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) F_l(r)$. The spherical harmonics

are approximated by the leading term

$$\begin{aligned}
 Y_{lm} &\approx \frac{Q_{lm}}{\sqrt{2\pi} 2^{|m|} |m|!} \sin^{|m|} \theta e^{im\phi} \\
 Q_{lm} &= (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2(l-|m|)!}}.
 \end{aligned} \tag{7.5}$$

The resulting equation for $F_l(r)$ is solved by the WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) method, and Ψ_t is Fourier transformed to the coordinate system z, p, φ by using the smallness of the laser field. Here, p and φ determine the momentum transversal to $\hat{\mathbf{z}}$. Far from the surface, the angular momentum contribution is negligible and Eq. (7.4) is solved directly for $\Psi_t(z, p, \varphi)$.

Matching of the two solutions gives

$$\begin{aligned}
 \Psi_t &= \sum_l \frac{A_l}{\sqrt{2\pi p_z}} \exp\left(-\int_{z_0}^{z_1} p_z dz\right) \\
 A_l &= \sum_m \frac{C_{lm} P_{lm} p^{|m|}}{2^{|m|} |m|! \kappa^{1/2+|m|}} e^{im(\varphi+\pi/2)}
 \end{aligned} \tag{7.6}$$

with $p_z = [\kappa^2 + p^2 + 2(V(z) + (l+1/2)^2/z^2 - Ez)]^{1/2}$ the momentum along $\hat{\mathbf{z}}$, and $\kappa^2 = 2I_p$. The integration limits z_0 and z_1 are the turning points at which $p_z = 0$. Here, we use $z_0 \approx a$. The coefficients C_{lm} are determined in the following way. The field free ground state wave function^[101] is calculated by a quantum chemistry code (e.g. self interaction free density functional theory) and expanded in terms of spherical harmonics with coefficients renormalized so that the numerical $F_l(r = z_0) = 1$. It is sufficient to determine the C_{lm} along a single direction, preferentially a molecular axis. Ionization along an arbitrary direction can be calculated by a rotation of the coordinate system by the Euler angle \mathbf{R} , keeping $\mathbf{E} \parallel \hat{\mathbf{z}}$ ^[81]. This determines $P_{lm} = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^l(\mathbf{R}) Q_{lm'}$ with the rotation matrix $\mathcal{D}_{m'm}^l$ given e.g. in Ref.^[102].

From Eq. (7.6) the tunneling current, $j_z = |\Psi_t|^2 p_z$, is

$$j_z = \sum_l \frac{|A_l|^2}{2\pi} \exp\left[-2t - \left(\frac{p}{\Delta}\right)^2\right]. \tag{7.7}$$

Here, $t = \int_{z_0}^{z_1} p_{z0} dz$, and $p_{z0} = p_z(p = 0)$. The exponent was expanded to first order in p^2 yielding the term with $1/\Delta^2 = \int_{z_0}^{z_1} 1/p_{z0} dz$. We do not further evaluate the two integrals in (7.7), as they can be integrated numerically very efficiently. However, analytical integration is possible when κ^2 dominates p_z .

Equation (7.7) solves another long standing issue : it determines the transversal momentum distribution of electrons born by tunnel ionization of molecules. We find the following differences between our approach and atomic ADK theory. First, the $1/e$ -width is in general different from $\Delta^2 = E/\kappa$ [80]. Second, due to the complex geometry of molecules, the momentum distribution can exhibit a much richer structure than a Gaussian dependence [80, 92]. For $m \neq 0$, as for O_2 , the momentum distribution exhibits a minimum at $p = 0$. If terms with different m interfere in A_l , the electron wavepacket loses its φ -symmetry.

Finally, the ionization rate is obtained by performing the integral $w = \int d\varphi dp p j_z$, which gives

$$w = \sum_{lm} \frac{C_{lm}^2 |P_{lm}|^2 \Delta^{2(m+1)}}{(2\kappa)^{2|m|+1} |m|!} e^{-2t} \quad (7.8)$$

The quasi-analytical solutions (7.7) and (7.8) present our second major result.

In the last part of the paper we calculate tunnel ionization for C_{60}^{Z+} and compare it to recent experiments. We use the following parameters : $\beta = 80\text{\AA}^3$, outer radius of the shell surface $a = z_0 = 4.7\text{\AA}$, shell center radius $a_c = 3.54\text{\AA}$, and ionization potentials as determined by the molecular capacitance model [96, 97]. Density functional calculations show two different regimes. For $Z = 1, 2$ C_{60} is close to spherically symmetric. The HOMO has I_h symmetry and is characterized by $l = 5$, m degenerate [103]. We obtain a weakly Z -dependent $C_{5m}^2 \approx 0.15$. Note that (7.8) applies to a non-degenerate HOMO. In case of degeneracy, w is averaged over the individual m contributions, i.e. the \sum_m in (7.8) is replaced by $1/(2l+1) \sum_m$. For $Z > 2$, C_{60} undergoes a Jahn-Teller deformation resulting in e_1 HOMO states of the D_{5d} group [103] with $l = 1$ the lowest spherical harmonic. Along the main axis of the molecule only $m = \pm 1$ contribute. Along all other directions $m = 0$ contributes, as determined by $D_{m'm}^l$. Ionization is calculated by averaging over all directions. A comparison shows that $m = 0$ dominates ionization. We find $C_{10} \approx 0.1$, again weakly Z -dependent.

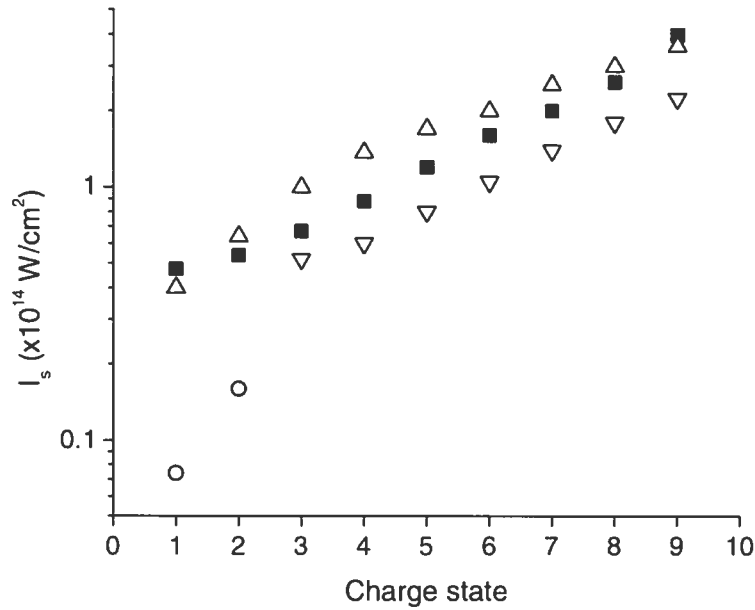


FIG. 7.1 – Charge state of C_{60} after ionization versus onset intensity I_s . For a definition see text. Full squares, experiment in Ref. [6]; empty triangles pointed up, theory for $l = 5$, m degenerate; empty triangles pointed down, theory for $l = 1$, $m = 0$; empty circles, theory ($l = 5$) without angular momentum (l -)barrier for $Z \leq 2$.

In Fig. 7.1 the charge of C_{60} is plotted versus a characteristic intensity I_s that signifies the onset of strong ionization. The onset intensity is determined by calculating the ionization probability versus laser intensity. The linear regime of this graph is extended to the intensity axis. The point of intersection determines I_s . The squares denote the measured data from Ref. [96, 97]. The circles and triangles denote calculations without and with the l -barrier, respectively. The good agreement of the triangles pointed up with experiment demonstrates the importance of the l -barrier for large l . For $l = 1$ the l -barrier is found to be negligible, and results without l -barrier are not shown. For $Z > 2$ the empty triangles pointed up and down refer to I_h and D_{5d} symmetry, respectively. As all electrons are stripped by one laser pulse within ≈ 70 fs, it is not clear whether the system has time to undergo symmetry breaking from I_h into D_{5d} . Physically both options are possible, dependent on whether the reconfiguration is driven by electrons or by nuclei. As both are in reasonable agreement with experiment, the relevant mechanism cannot be inferred from Fig. 7.1 alone.

There is however an indication that fast electronic transitions might be domi-

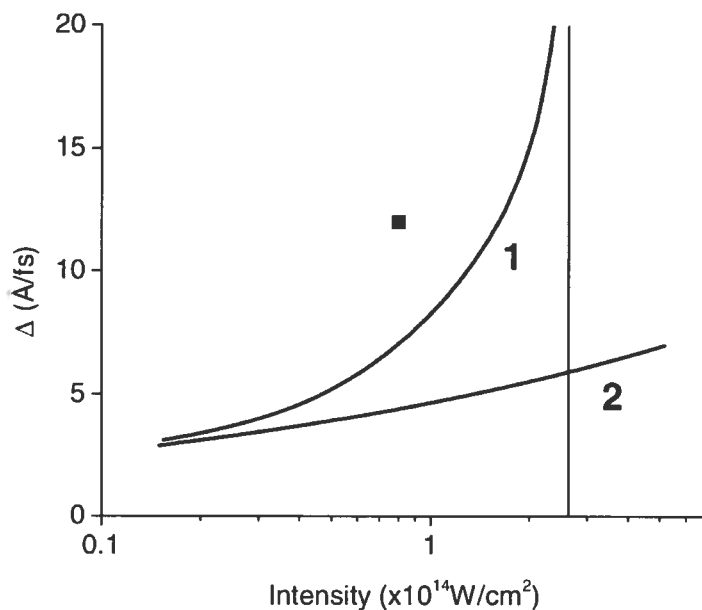


FIG. 7.2 – Laser intensity versus Δ for C_{60}^{4+} . Graph 1, Δ as determined by ADK theory; graph 2, Δ as given below Eq. (7.7); full square, experimental value from Ref. [6].

nant. We suggest to use the momentum distribution of the ionized electron as a signature to identify the dominant l -state. For $l = 5$ the $m \neq 0$ and the $m = 0$ contributions are comparable, resulting in a dip in the center of the momentum distribution. For $l = 1$ the momentum distribution is dominated by $m = 0$, and therefore is Gaussian, in agreement with experiments for C_{60}^{4+} [96, 97]. An experimental confirmation of the predicted dip for $Z \leq 2$, where $l = 5$ is known to be dominant, will prove electronically driven symmetry breaking. Systematically decreasing the pulse duration will further allow one to time resolve the transition dynamics. Thus, our theory enables time-resolved pump-probe spectroscopy of ultrafast electronically driven reconfiguration processes, difficult to access otherwise.

In Fig. 7.2 the $1/e$ -momentum distribution width is plotted versus peak intensity for C_{60}^{4+} . Graphs (1) and (2) show Δ as determined by Eq. (7.7) and by ADK theory, respectively. Whereas ADK theory predicts a slow increase of Δ with intensity, graph (1) shows a rapid increase as a result of the shape of the tunneling barrier. The singularity is a result of the dipole approximation used for the near field potential. Inclusion of the electrostatically exact polarizability terms shows that the steep increase remains, however the singularity levels off close to barrier

suppression. The full square is the corresponding data point measured in [96, 97]. Considering experimental uncertainties arising mainly from the measurement of the laser intensity, the agreement is reasonable. A laser intensity 50% larger than the experimentally specified one would yield very good agreement.

One of the authors (T.B.) gratefully acknowledges many enlightening discussions with V. P. Krainov.

CONCLUSION

La philosophie de ce mémoire a été de présenter de façon pédagogique la théorie derrière chacun des projets de recherche abordés pendant ma maîtrise. Je perçois ainsi l'intérêt majeur de mon mémoire comme étant sa capacité de servir de référence pour les futurs étudiants de mes professeurs. J'y présente de façon détaillée l'approximation des pseudopotentiels, en se penchant attentivement sur les théorèmes physiques à la base de leur validité. Une attention particulière a été portée à la section sur les considérations pratiques pour la génération de pseudopotentiels. J'ai essayé de distiller dans cette section de la discussion assez d'éléments pour permettre aux étudiants de générer leurs propres pseudopotentiels. Cette génération n'est pas aisée et nécessite une bonne connaissance des éléments et des composées que l'on veut simuler. Les grandes lignes présentées dans cette section permettent de générer un pseudopotentiel efficace et de qualité. Je souhaite insister encore une fois sur l'importance de tester méthodiquement ses pseudopotentiels avant leur utilisation.

Dans le deuxième chapitre se découvre l'un de mes intérêts de recherche : l'élaboration de polymère intrinsèquement métallique. Cet intérêt de recherche est appuyé sur la prépondérance du plastique dans la vie quotidienne et les avantages énormes présentés par des polymères pouvant conduire l'électricité. Les molécules organométalliques nommées métallocènes ont été explorées dans ma maîtrise car ceux-ci possèdent des caractéristiques intéressantes. Premièrement, l'étude des niveaux d'oxydation des dimères de ferrocène a montré une délocalisation de la charge entre les atomes métalliques. Cette délocalisation pourrait être utilisée pour ouvrir un canal de conduction dans un polymère. De même, la présence de bande à caractère π près du niveau de Fermi donne à ces polymères une grande densité d'état à ce niveau. Une caractéristique importante pour la conduction. Ces bandes changent d'énergie en fonction de l'élément métallique utilisé. Enfin, la rigidité des niveaux d'énergie dans ces molécules peut être utilisée pour modeler la bande d'énergie interdite en ajoutant des électrons.

Les polymères à base de ferrocène sont des semi-conducteurs possédant une

bande d'énergie interdite d'environ 1.5 - 2.0 eV. Par contre, dans le cas des polymères à base de cobaltocène, un électron est ajouté à la structure de bande du ferrocène; nous sommes maintenant en présence d'une bande à moitié remplie. Malheureusement, ceci a permis une déformation de Peierls qui a ouvert une bande d'énergie interdite d'environ 0.4 - 0.6 eV dans ces complexes. Ces petites bandes d'énergies peuvent être intéressantes dans des applications optiques. La possibilité de créer des polymères en mélangeant les espèces de métallocène est aussi abordée. Enfin, ce chapitre a présenté la théorie de la déformation de Peierls.

On a ensuite exploré les processus déterminant la largeur des bandes interdites dans les polymères conjugués. Il fut souligné que l'alternance des longueurs de lien n'est pas un critère suffisant pour expliquer les variations de largeur de bande interdite dans ces polymères. La symétrie des atomes de carbone dans la chaîne mérite une attention particulière. Le changement de symétrie peut rendre caduque la relation entre la différence de longueur de lien et la bande interdite. De plus, grâce à l'étude du PPy, fut aussi soulignée l'importance des différences de charges sur la bande interdite. Ainsi, l'importance de l'élément terminant le cycle est déterminée en majeure partie par son électronégativité. On a aussi présenté dans ce chapitre une application de la théorie des liaisons fortes dans le cas du polyacétylène.

Enfin, dans le dernier chapitre, il fut question de l'ionisation par effet tunnel dans les molécules et la théorie ADK et MO-ADK furent présentées pour illustrer les concepts de base de notre traitement ainsi que les étapes mathématiques importantes. J'ai terminé ce chapitre en présentant ma contribution à ce travail : j'ai calculé les coefficients permettant d'écrire la fonction d'onde asymptotique en termes d'ondes planes.

La théorie de la fonctionnelle de la densité, appuyée par les pseudopotentiels, c'est démontrée un outil puissant pour explorer théoriquement les propriétés des polymères. Elle a permis de mieux cerner les polymères intéressants pour des applications précises : contacts transparents pour les LEDs, couche active pour les diodes électroluminescentes organiques (OLED), couche active dans des cellules photovoltaïques. Malheureusement, la DFT n'est pas adéquate pour étudier directement les phénomènes à la base de plusieurs de ces applications. Par exemple,

les propriétés optiques calculées par la DFT ne reproduisent pas bien l'expérience, car cette théorie ne tient pas en compte les transitions électroniques et les effets excitoniques.

Pour continuer les projets de recherche énoncés précédemment, il faudrait appliquer des techniques de calcul plus avancées et aussi plus coûteuse en temps de calculs. Parmi ces techniques on peut mentionner la TDDFT^[104-106] qui permet de résoudre ce problème directement avec les nouvelles fonctionnelles incorporant les effets excitoniques provenant de l'équation de Bethe-Salpeter. Une autre approche consiste à conjuguer un calcul DFT standard avec un calcul GW permettant de corriger les erreurs de la DFT dans le calculs des bandes. Ceci donne un bon point de départ pour appliquer l'équation de Bethe-Salpeter pour incorporer le couplage électron-trou^[107]. Je réfère le lecteur directement aux articles cités pour ces méthodes. Comme on l'a mentionné précédemment, ces techniques consomment beaucoup plus de ressources numériques et de temps. Ceci signifie qu'une bonne stratégie consiste à déterminer les polymères les plus intéressants et ensuite d'appliquer ces techniques sur eux seulement.

Ceci signifie que le travail amorcé dans ce projet de maîtrise est loin d'être terminé, de nouveaux polymères doivent être analysés et de nouvelles techniques de calculs doivent être appliquées sur les polymères identifiés dans notre étude. J'espère que ce mémoire de maîtrise remplira son but de guide pour les prochains étudiants qui s'aventureront dans la suite de ces projets.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. H. Ammeter and J. D. Swalen. *The Journal of chemical physics*, 57(2), 1972.
- [2] Dreizler R. M. and Gross E. K. U. *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer-Verlag, New-York, first edition, 1990.
- [3] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3) :1993–2006, 1991.
- [4] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11) :7892–7895, 1990.
- [5] A. J. Heeger. Semiconducting and metallic polymers : the fourth generation of polymeric materials. *Synthetic Metals*, 125 :23–42, 2002.
- [6] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford at the Clarendon Press, Great-Britain, first edition, 1955.
- [7] M. C. Payne, Arias T. A. Teter M. P., Allan D. C., and Joannopoulos J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4) :1045–1097, 1992.
- [8] A. Rubio G. Inoda, L. Reining. *Reviews of Modern Physics*, 74 :601, April 2002.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864–B871, 1964. Times Cited :2867 Cited References Count :18.
- [10] W. Kohn and Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, 1965. Times Cited :3762 Cited References Count :11.
- [11] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, Mineola, New-York, second edition, 1996.

- [12] Levy M. Electron densities in search of hamiltonians. *Physical Review A*, 26(3) :1200–1208, 1982. Times Cited :64 Cited References Count :57.
- [13] C. Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57 :1169–1077, 1940.
- [14] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116 :287–294, 1959.
- [15] M. H. Cohen and V. Heine. Cancellation of kinetic and potential energy in atoms, molecules, and solids. *Physical Review*, 122 :1821–1826, 1960.
- [16] M. Schlüter D. R. Hamann and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20) :1494–1497, 1979.
- [17] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20) :1425–1428, 1982.
- [18] R. Stumpf X. Gonze and M. Scheffler. Analysis of separable potentials. *Physical Review B*, 44(16) :8503–8513, 1991.
- [19] D. R. Hamann. Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, 40(5) :2980–2987, 1989.
- [20] S. Froyen S. G. Louie and M. L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Physical Review B*, 26(4) :1738–1742, 1982.
- [21] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24) :17953–17979, 1994.
- [22] Robert Friedel. Pioneer plastic : The making and selling of celluloid, 1983. This information is derived from the website : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Celluloïd>, which is based on a book by Robert Friedel.
- [23] K. Moon Y. Li and C. P. Wong. Electronics without lead. *Science*, 308 :1419–1420, 2005.
- [24] A. Stolow M. Smits, C. A. de Lange and D. M. Rayner. Organometallic spintronics : Dicobaltocene switch. *Nano Letters*, 5(10) :1959–1962, 2005.

- [25] G. H. Loew R. F. Kirchner and U.T. Mueller-Westerhoff. *Inorganic Chemistry*, 15 :2665, 1976.
- [26] M. Barber P. Swift D. O. Cowan, J. Park. *Chemistry Communications*, page 1444, 1971.
- [27] F. Kaufman D. O. Cowan, R. L. Collins. *Journal of Physical Chemistry*, 75 :2025, 1971.
- [28] F. Kaufman and D. O. Cowan. *Journal of the American Chemistry Society*, 92 :6198, 1970.
- [29] F. Kaufman D. O. Cowan, G. A. Candela. *Journal of the American Chemistry Society*, 93 :3889, 1971.
- [30] M. Hillman and A. Kvik. *Organometallics*, 2 :1780, 1983.
- [31] F. Delgado-Pena M. C. Böhm, R. Gleiter and D. O. Cowan. The electronic structure and the he(i) photoelectron spectra of biferrocylene and biferrocene. *Journal of Chemical Physics*, 79(3) :1154–1165, 1983.
- [32] H.-J. Fan D. L. Lichtenberger and N. E. Gruhn. Ligand-mediated metal-metal interactions and localized versus delocalized mixed-valence cation states of biferrocene and bis(μ -fulvalenediyl)diiron characterized in the gas phase by valence photoelectron spectroscopy. *Journal of Organometallic Chemistry*, 666 :75–85, 2003.
- [33] T. Yamamoto K. Sanechika and A. Yamamoto. *A. Polymer Journal*, 13 :225, 1981.
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski,

- S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [35] R. Caracas-F. Detraux M. Fuchs G.-M. Rignanese L. Sindic M. Verstraete G. Zerah F. Jollet M. Torrent A. Roy M. Mikami Ph. Ghosez J.-Y. Raty D.C. Allan X. Gonze, J.-M. Beuken. First-principles computation of material properties : the abinit software project. *Computational Materials Science*, 25 :478–492, 2002.
- [36] V. I. Anisimov and A.I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the lda + u method. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(4) :767– 808, Jan 1997.
- [37] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52(8) :R5467–R5470, Aug 1995.
- [38] Zoran S. Popovic and Filip R. Vukajlovic. Coulomb-correlated band structure of one-dimensional spin-peierls α' - MoO_5 . *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 59(8) :5333–5340, 1999.
- [39] R. H. McKenzie and J. W. Wilkins. Effect of lattice zero-point motion on electronic properties of the peierls-fröhlich state. *Physical Review Letters*, 69(7) :1085–1088, 1992.
- [40] W. Hume-Rothery. *The structure of metals and alloys*. The Institute of metals, London, 1939.
- [41] K. Yamaji T. Ishiguro and G. Saito. *Organic Super-conductors*. Springer, Berlin/Heidelberg/New-York, second edition, 1998.
- [42] S. Barlow and D. O'Hare. Metal-metal interactions in linked metallocene. *Chemical Review*, 97 :637–669, 1997.

- [43] Huetter J. Goedecker S., Teter T. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 54 :1703, 1996. Cited References Count :19.
- [44] T. Helgaker S. Coriani, A. Haaland and P. Jörgensen. The equilibrium structure of ferrocene. *ChemPhysChem*, 7 :245–249, 2006. Cited References Count :41.
- [45] K. Burke J. P. Perdew and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77 :3865–3868, 1996. Cited References Count :36.
- [46] M. Fuchs and M. Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 119 :67–98, 1999.
- [47] J. Hafner E. G. Moroni, G. Kresse and J. Furthmüller. Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic fe, co, and ni : From atoms to solids. *Physical Review B*, 56(24) :15629–15646, 1997.
- [48] I. Rosenman F. Batallan and C. B. Sommers. Band structure and fermi surface of hcp ferromagnetic cobalt. *Physical Review B*, 11(1) :545, 1975.
- [49] H. J. Monkhorst and J. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13 :5188–5192, 1976.
- [50] P.J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for the transition metal atoms sc to hg. *Journal of Chemical Physics*, 82 :270, 1985.
- [51] W. R. Wadt and P.J. Hay. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for main group elements na to bi. *Journal of Chemical Physics*, 82 :284, 1985.
- [52] P.J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for k to au including the outermost core orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 82 :299, 1985.
- [53] H. Krakauer-C. S. Wang B.M. Klein J. Ashkenazi, W. E. Pickett and S. R. Chubb. Ground state of *trans*-polyacetylene and the peierls mechanism. *Physical Review Letters*, 62 :2016–2019, 1989.

- [54] H. U. Baranger R. Liu, S.-H. Ke and W. Yang. Organometallic spintronics : Dicobaltocene switch. *Nano Letters*, 5(10) :1959– 1962, Aug 2005.
- [55] A. J. Heeger J. L. Brédas and F. Wudl. Towards organic polymers with very small intrinsic band gaps. i. electronic structure of polyisothianaphthene and derivatives. *Journal of Chemical Physics*, 85(8) :4673– 4678, 1986.
- [56] J. L. Brédas. Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. *Journal of Chemical Physics*, 82(8) :3808– 3811, 1985.
- [57] Y. Tsukahara K. Oyaizu, T. Iwasaki and E. Tsuchida. Linear ladder-type pi-conjugated polymers composed of fused thiophene ring systems. *Macromolecules*, 37 :1257– 1270, 2004.
- [58] S. Hamel M. Côté S. Wakim M. Belletête, G. Durocher and M. Leclerc. A first principles calculations and experimental study of the ground- and excited-state properties of ladder oligo(p-aniline)s. *Journal of Chemical Physics*, 122 :104303, 2005.
- [59] A. C. Grimsdale F. Dierschke and K. Mullen. Novel carbazole-based ladder-type polymers for electronic applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205 :1147– 1154, 2004.
- [60] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, Orlando, first edition, 1976.
- [61] R. F. W. Bader. Atoms in molecules - a quantum theory. *Oxford University Press*, 1990.
- [62] Kwanghee Lee, Shinuk Cho, Sung Heum Park, A. J. Heeger, Chan-Woo Lee, and Suck-Hyun Lee. *Nature*, 441 :65– 68, 2006.
- [63] Feng Zhanga, Peter A. Halverson, Barry Lunt, and Matthew R. Linford. *Synthetic Metals*, 156 :932– 937, 2006.
- [64] Hyun-Kon Song and G. Tayhas R. Palmore. *Advanced Materials*, 18 :1764– 1768, 2006.
- [65] Baohua Qi Elisabeth Smela Benjamin R. Mattes-Jie Ding 2 Geoffrey M. Spinks Jakub Mazurkiewicz Dezhi Zhou Gordon G. Wallace Douglas R.

- MacFarlane Stewart A. Forsyth-Maria Forsyth Wen Lu, Andrei G. Fadeev. *Science*, 297 :983–987, 2002.
- [66] Thomas Johansson Ludwig Brehmer Mats R. Anderson Olle Inganäs Yvette Kaminorz, Elisabeth Smela. *Synthetic Metals*, 113 :103–114, 2000.
- [67] Olle Inganäs Ludwig Brehmer Yvette Kaminorz, Elisabeth Smela. *Advanced Materials*, 10 :765–769, 1998.
- [68] U. Scherf and K. Mullen. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 12(8) :489–497, 1991.
- [69] P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, S. Patil, U. Scherf, and L. D. A. Siebbeles. *Phys. Rev. Lett.*, 96(14) :146601, 2006.
- [70] Yoshiaki Tsukahara Eishun Tsuchida Kenichi Oyaizu, Tomokazu Iwasaki. *Macromolecules*, 37 :1257–1270, 2004.
- [71] J. J. P. Stewart. *J. Comput. Chem.*, 10 :209–220, 1989.
- [72] Ratner M. A. Hutchison G. R. and Marks T. J. Accurate prediction of band gaps in neutral heterocyclic conjugated polymers. *Journal of Physical Chemistry A*, 106 :10596–10605, 2002. Cited References Count :23.
- [73] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98 :5648, 1993.
- [74] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su. *Reviews of Modern Physics*, 60(3) :781–850, 1988.
- [75] A. J. Heeger F. Wudl T. C. Chung, J. H. Kaufman. Charge storage in doped poly(thiophene) : Optical and electrochemical studies. *Physical Review B*, 30 :702–710, 1984.
- [76] Imamura K. and Aoki Y. Molecular design of a pi-conjugated single-chain electronically conductive polymer. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106(8) :1924–1933, 2006. Cited References Count :23.
- [77] S. Suhai. *Phys. Rev. B*, 51 :16553–16567, 1995.
- [78] J.-F. Briere and M. Côté. Electronic, structural, and optical properties of conjugated polymers based on carbazole, fluorene, and borafluorene. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(10) :3123–3129, 2004.

- [79] E. R. Margine and H. Crespi Vincent. Universal behavior of nearly free electron states in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 96(19) :196803, 2006.
- [80] N. B. Delone M. V. Ammosov and V. P. Krainov. *Sovietic Physics : Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 64 :1191, 1986.
- [81] Z. X. Zhao X. M. Tong and C. D. Lin. Theory of molecular tunneling ionization. *Physical Review A*, 66 :033402, 2002.
- [82] R. L. Liboff. *Introductory Quantum Mechanics*. Addison Wesley Longman, Inc., Reading, Massachusetts, third edition, 1998.
- [83] T. K. Kjeldsen and L. B. Madsen. Strong-field ionization of diatomic molecules and companion atoms : Strong-field approximation and tunneling theory including nuclear motion. *Physical Review A*, 71 :023411, 2005.
- [84] P. B. Corkum V. R. Bhardwaj and D. M. Rayner. Internal laser-induced dipole force at work in c60 molecule. *Physical Review Letters*, 91 :203004, 2003.
- [85] D. A. Romanov H. B. Schlegel M. Yu. Ivanov A. N. Markevitch, S. M. Smith. Nonadiabatic dynamics of polyatomic molecules and ions in strong laser fields. *Physical Review A*, 68 :011402, 2003.
- [86] A. Stolow M. Smits, C. A. de Lange and D. M. Rayner. Dynamic polarization in the strong-field ionization of small metal clusters. *Physical Review Letters*, 93 :203402, 2004.
- [87] V. Heine. *Group theory in quantum mechanics*. Pergamon Press, London, first edition, 1960.
- [88] G. M. Menkir R. J. Levis and H. Rabitz. *Science*, 292 :709, 2001.
- [89] A. Assion et al. *Science*, 282 :919, 1998.
- [90] B. M. Smirnov and M. I. Chibisov. *Sov. Phys. JETP*, 22 :585, 1966.
- [91] V. S. Popov A. M. Perelomov and M. V. Terentev. *Sov. Phys. JETP*, 23 :924, 1966.
- [92] N. B. Delone and V. P. Krainov. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8 :1207, 1991.

- [93] M. Lezius and al. *Journal of Chemical Physics*, 117 :1575, 2002.
- [94] M. Smits et al. *Physical Review Letters*, 93 :203402, 2004.
- [95] A. N. Markevitch et al. *Physical Review A*, 68 :011402(R), 2003.
- [96] P. B. Corkum V. R. Bhardwaj and D. M. Rayner. *Physical Review Letters*, 91 :203004, 2003.
- [97] P. B. Corkum V. R. Bhardwaj and D. M. Rayner. *Physical Review Letters*, 93 :043001, 2004.
- [98] K. Harumiya et al. *Physical Review A*, 66 :043403, 2002.
- [99] M. A. Ratner and G. C. Schatz. *Introduction to Quantum Mechanics in Chemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 2001.
- [100] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics*. Pergamon, New-York, third edition, 1978.
- [101] Inside the molecule the total electric field is weak. The polarized core field will cancel the laser field ; this can be also inferred from the negligible laser induced Stark shift of the tunneling electron.
- [102] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, MA, 1994.
- [103] S. Patchkovskii J. Cioslowsky and W. Thiel. *Chem. Phys. Lett.*, 248 :116, 1996.
- [104] M. Rohlfing and S. G. Louie. Time-dependent density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 55 :427– 455, June 2004.
- [105] B. Torralva T. A. Niehaus, D. Heringer and Th. Frauenheim. Time-dependent density functional theory. *The European Physical Journal D*, 35(3) :467– 477, June 2005.
- [106] L. Reining G. Onida and A. Rubio. Electronic excitations : density-functional versus many-body green's-function approaches. *Reviews in Modern Physics*, 74(2) :601– 659, April 2002.
- [107] M. Rohlfing and S. G. Louie. Electron-hole excitations and optical spectra from first principles. *Physical Review B*, 62 :4927– 4944, Aug 2000.
- [108] Golub G. H. and Van Loan C. F. *Matrix Computations*. The Johns Hopkins University Press, Baltimore, second edition, 1996.

Annexe I

Définition de l'énergie de coupure d'une base d'ondes planes

Il serait pratique pour les utilisateurs de définir une base d'ondes planes avec un seul paramètre possédant un sens physique et qui permettrait d'évaluer la qualité de notre base. Un bon candidat est simplement le vecteur d'onde maximal de notre base, G_{max} . Par contre, cette quantité ne nous renseigne pas beaucoup sur la validité physique de notre base. Il serait alors plus avantageux de définir un paramètre correspondant à une quantité physique associée à notre base d'onde plane.

Il est alors intéressant à remarquer que la fonction d'onde d'une particule libre est donnée simplement par une onde plane.

$$\psi(r) = e^{iG \cdot r} \quad (I.1)$$

L'équation de Schrödinger d'un tel système devient alors simplement le calcul de l'énergie cinétique associée à notre particule en mouvement :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} (-G^2) e^{iG \cdot r} = E \psi(r) \quad (I.2)$$

donc, l'énergie cinétique associée à notre onde plane est simplement :

$$E_{cin} = \frac{\hbar^2 G^2}{2m} \quad (I.3)$$

L'énergie cinétique est alors proportionnelle au carré du vecteur d'onde de notre onde plane. Elle est alors reliée au nombre d'oscillations que possède notre fonction d'onde.

On peut alors définir notre base d'ondes planes selon l'énergie cinétique maximale contenue dans celle-ci. Nous pourrions alors facilement déterminer si la base utilisée nous permet de traiter des électrons possédant une certaine énergie cinétique. Par exemple, nous savons que les électrons liés dans le coeur des atomes possèdent des énergies cinétiques très grandes, ce qui signifie que nous devons utiliser une base d'onde plane possédant de grandes énergies cinétiques.

Ainsi, nous définissons l'énergie de coupure de notre base comme étant :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_{max}^2}{2m} \quad (I.4)$$

Il faut mentionner que notre paramètre E_{cut} ne définit pas complètement notre base, car il ne définit que l'étendue de notre base. En remarquant bien, nous n'avons nulle part défini le nombre d'éléments dans notre base, ou l'intervalle entre chaque onde plane. En effet, savoir que nous avons une base contenant des ondes planes jusqu'à 15 Ha ne nous renseigne pas vraiment sur le nombre d'ondes planes dans la base. Nous pouvons en avoir trois espacés de 5 Ha ou trois mille espacés de 5 mHa.

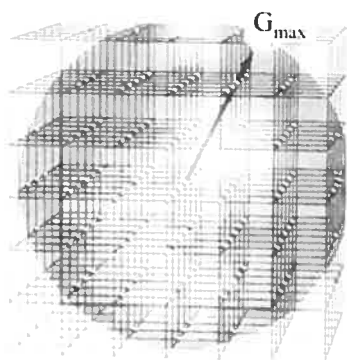


FIG. I.1 – Représentation de la sphère délimitant les éléments de notre base.

Cette ambiguïté est levée par les conditions imposées sur notre calcul. Il faut se souvenir qu'une onde plane remplit tout l'espace, ce qui signifie qu'il faut donc définir une boîte dans laquelle nous limiterons le traitement de notre système. Cela est parfait pour traiter les cristaux, car nous avons simplement besoin d'appliquer les conditions de périodicité de Born-von Karman aux limites de la boîte pour traiter les électrons de Bloch dans un cristal,

qui sont mathématiquement très près des ondes planes. C'est une des raisons justifiant le choix des ondes planes et qui explique pourquoi la plupart des codes utilisant des ondes planes sont spécialisés aux calculs électroniques de cristaux. Mais il faut se souvenir que nous pouvons aussi traiter des systèmes non-périodiques, en les englobant dans de grandes boîtes qui assurent que les fonctions d'ondes électroniques des systèmes ne se chevauchent pas.

En imposant les conditions de périodicité, nous venons définir le nombre d'ondes planes utilisées dans une base, car les ondes planes doivent devenir commensurables avec les dimensions de notre boîte (L_x , L_y , L_z) pour satisfaire ces conditions. Ceci implique que le vecteur d'onde de nos ondes planes devient quantifié :

$$G = \left(m \frac{2\pi}{L_x}, n \frac{2\pi}{L_y}, l \frac{2\pi}{L_z} \right) \quad (I.5)$$

Le nombre d'éléments dans notre base peut maintenant être calculé, en utilisant une stratégie similaire à celle de la sphère de Fermi. Notre vecteur d'onde maximale, G_{max} , définit une sphère dans lequel est contenu tous les éléments de notre base, tel que visualisé sur la figure I.1 . En sachant que chaque onde plane occupe un volume de :

$$v_G = \left(\frac{2\pi}{L_x}\right)\left(\frac{2\pi}{L_y}\right)\left(\frac{2\pi}{L_z}\right) = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (I.6)$$

où V est le volume de la cellule primitive. Le nombre d'ondes planes dans notre base est le rapport du volume de la sphère et du volume de chaque onde plane.

$$N_{pw} = \frac{V_{sphere}}{v_G} = \frac{\frac{4\pi}{3}G_{max}^3}{\frac{(2\pi)^3}{V}} = \frac{V}{6\pi^2}G_{max}^3 = \frac{V}{6\pi^2\hbar^3}(2mE_{cut})^{3/2} \quad (I.7)$$

Ainsi, en spécifiant les dimensions de la cellule primitive (ou de la boîte pour une structure non-périodique) et l'énergie de coupure de la base, nous déterminons complètement notre base d'onde plane. Ceci est très pratique, car nous devons déjà spécifier la taille de la cellule primitive dans les cristaux ; nous devons simplement ajouter un seul paramètre pour définir notre base.

Annexe II

Algorithme pour solutionner l'équation de Kohn-Sham

En observant l'équation 1.26, on constate que la mémoire requise pour stocker les matrices est proportionnelle aux nombres d'ondes planes au carré. Encore pire, le nombre d'opérations nécessaires pour les diagonaliser augmente comme N_{pw} au cube, si nous utilisons la technique standard. Ceci limite sévèrement l'utilisation des ondes planes, car en pratique avec ce genre de technique nous ne pouvons pas dépasser quelques milliers d'ondes planes dans notre base. On peut comprendre le coût élevé de cette méthode, car la diagonalisation directe de l'équation de Kohn-Sham nous donne immédiatement toutes les valeurs propres de notre système électronique. Or, comme nous avons incorporé beaucoup plus d'ondes planes que d'états occupés, nous trouvons avec cette méthode beaucoup d'états propres correspondant à des bandes vides.

Par contre, nous nous intéressons seulement aux quelques états propres occupés, car ce sont eux qui contribuent à l'énergie totale que nous voulons minimiser. Il serait ainsi avantageux d'élaborer un algorithme permettant de traiter seulement les bandes les plus basses en énergie. Mais ce n'est pas tout, car nous voyons que la diagonalisation directe de notre opérateur à chaque étape d'auto-cohérence converge complètement les valeurs propres à la précision de l'ordinateur alors que les fonctions d'ondes, et ainsi le potentiel dans notre hamiltonien, n'ont pas encore convergé. Il est alors clair qu'un algorithme qui augmente la convergence des valeurs propres en même tant que celle des fonctions d'onde sera plus efficace.

Suivant ces deux constatations, on trouve qu'il existe plusieurs méthodes plus efficaces que l'orthogonalisation directe de l'hamiltonien de Kohn-Sham à chaque étape de l'auto-cohérence. Dans le présent mémoire, je vais limiter la discussion à la méthode possédant la convergence la plus rapide, et ainsi la plus grande applicabilité : la méthode du gradient conjugué. Les autres techniques sont décrites en détail dans l'article de Payne *et al.*^[7] Je vais aussi limiter ma discussion à l'application du gradient conjugué à l'équation de Kohn-Sham, donc pour une discussion

plus générale sur ce thème, j'invite le lecteur à consulter le livre de Golub et Van Loan^[108].

La stratégie de Kohn-Sham consiste simplement à minimiser l'énergie qui est exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique. Il est donc possible d'appliquer une méthode de minimisation, comme le gradient conjugué, directement sur l'énergie totale du système. Dans l'équation 1.31, les coordonnées à optimiser pour minimiser notre fonction sont maintenant les fonctions d'onde à un électron. Notre gradient devient alors simplement l'hamiltonien de Kohn-Sham, car c'est lui qui dicte la variation de l'énergie suite à une variation de la fonction d'onde d'une bande.

Nous pouvons maintenant utiliser le gradient conjugué pour minimiser l'énergie selon toutes les fonctions d'onde simultanément. En pratique ceci n'est pas souhaitable, car l'algorithme du gradient conjugué doit garder en mémoire la direction précédente du gradient, la direction actuelle et la fonction d'onde totale. Or, une minimisation selon toutes les fonctions d'ondes simultanément signifie que chaque direction doit correspondre à une matrice ayant les dimensions des fonctions d'ondes. Ainsi, nous devons stocker en mémoire trois matrices de N_{pw} par N_{pw} , ce qui n'est pas souhaitable. Limitons-nous à minimiser l'énergie une seule bande à la fois, ce qui augmente le nombre de processus, mais garde le problème dans des limites de mémoire raisonnables.

La direction de la plus forte pente de l'itération m pour la bande l est alors simplement :

$$\xi_l^m = -(H[\rho] - \lambda_l^m)\psi_l^m \quad (\text{II.1})$$

Reste à calculer l'énergie totale d'un système possédant plusieurs électrons et, pour de faire, il faut forcer la contrainte que les fonctions d'onde soient orthogonales, sinon notre algorithme trouvera que l'énergie est minimisée lorsque toutes les fonctions d'onde sont dégénérées et correspondent au fondamental. Cette solution n'est pas acceptable pour un système de fermions qui doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli. Si le calcul commence avec des fonctions d'onde arbitraires, mais préalablement orthonormalisées, nous devons simplement assurer que la di-

rection de la plus forte pente d'une bande donnée soit orthogonalisée aux autres bandes. Ainsi, l'orthogonalisation des fonctions est maintenue.

$$\xi_l^{\prime m} = \xi_l^m - \sum_{k \neq l} \langle \psi_k | \xi_l^m \rangle \psi_k \quad (\text{II.2})$$

Les fonctions d'onde des bandes ne possèdent pas d'indice m , car ils ne varient pas pendant la minimisation de l'énergie selon la bande l . Cette contrainte possède un avantage numérique, car elle nous assure que les autres fonctions ne changent pas durant notre algorithme. Il ne faut donc pas recalculer leur densité électronique à chaque itération et seulement calculer le changement de densité engendré par notre bande.

Avant de déterminer la direction du gradient conjugué, il est important de considérer la convergence de notre algorithme. Le paramètre qui contrôle la convergence est la relation entre la direction de la plus forte pente avec l'erreur sur la fonction d'onde. En effet, si nous pouvons l'exprimer comme un multiple de l'erreur sur la fonction d'onde, le minimum est dans la direction calculée par notre équation II.1 et un seul déplacement est nécessaire pour trouver le minimum. Si nous exprimons l'erreur sur la fonction d'onde comme étant une combinaison linéaire d'états non-occupés, car nous devons maintenir l'orthogonalité des fonctions d'ondes qui nous intéressent :

$$\delta\psi_l = \sum_{\alpha} c_{l,\alpha} \chi_{\alpha} \quad (\text{II.3})$$

Nous pouvons remplacer cela dans l'équation II.1 pour obtenir :

$$\xi_l = - \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \lambda_l) c_{l,\alpha} \chi_{\alpha} \quad (\text{II.4})$$

Dans la dernière équation, ε_{α} représente la valeur propre associée à l'état propre χ_{α} . On peut alors observer que la direction de la plus forte pente sera un multiple du vecteur d'erreur sur la fonction d'onde seulement si les états non-occupés sont dégénérés, car le facteur ne dépendra plus de α . Ce n'est malheureusement pas notre cas, car l'utilisation d'onde plane nous oblige à considérer tous les états jusqu'à l'énergie cinétique de coupure de notre base. Ainsi, les états non-occupés possèdent une grande distribution énergétique, ce qui nuit à la convergence de notre

algorithme.

Il faut alors construire une matrice qui assurera que la direction de la plus forte pente soit un multiple de l'erreur sur notre fonction d'onde. Une telle matrice doit exister, mais sa construction explicite à partir de l'hamiltonien est un processus nécessitant au moins N_{pw}^2 opérations par bandes, ce qui enlève tout avantage à la méthode du gradient conjugué. On voit en effet que cette matrice assure la convergence en une itération, ce qui revient à l'orthogonalisation directe de notre hamiltonien. La matrice permettant d'augmenter la convergence de notre algorithme se nomme le préconditionneur.

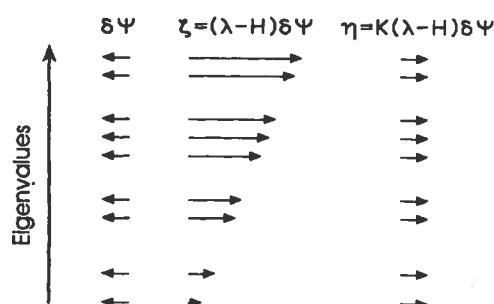


FIG. II.1 – Représentation de l'influence du préconditionneur K sur la direction de la plus forte pente (ζ). L'erreur sur la fonction d'onde $\delta\psi$ est aussi représenté. Cette figure est tirée de l'article de Payne *et al.*^[7]

Il est beaucoup plus avantageux de construire un préconditionneur approximé, c'est-à-dire qui ne nécessite pas une construction explicite, mais qui augmente tout de même la convergence. La majorité de son influence est de diminuer l'énergie cinétique des états de plus haute énergie, ce qui rapproche notre système de la dégénérescence. Ceci est représenté dans la figure II.1. Il est facile d'imaginer que notre préconditionneur est alors une matrice diagonale dont les éléments sont l'inverse de l'opérateur de l'énergie cinétique. Mais, ceci n'est pas complètement le cas, car si nous observons les éléments de basses énergies, l'énergie potentielle est comparable avec l'énergie cinétique. Ainsi, on construit simplement une matrice diagonale dont les éléments sont une paramétrisation de ces tendances, qui peut varier un peu selon le code utilisé.

Nous pouvons ainsi écrire notre nouvelle direction de la plus forte pente :

$$\eta_l^m = K\xi_l^m \quad (\text{II.5})$$

Il faut remarquer que l'application du préconditionneur vient détruire notre orthogonalisation par rapport aux autres bandes, donc nous devons explicitement

poser :

$$\eta_l^{\prime m} = \eta_l^m - \langle \psi_l^m | \eta_l^m \rangle \psi_l^m - \sum_{k \neq l} \langle \psi_k | \eta_l^m \rangle \psi_k \quad (\text{II.6})$$

Nous pouvons alors définir la direction du gradient conjugué, qui tient en compte le dernier changement de position :

$$\varrho_l^m = \eta_l^{\prime m} + \gamma_l^m \varrho_l^{\prime m-1} \quad (\text{II.7})$$

$$\gamma_l^m = \frac{\langle \eta_l^{\prime m} | \xi_l^{\prime m} \rangle}{\langle \eta_l^{\prime m-1} | \xi_l^{\prime m-1} \rangle} \quad \text{et} \quad \gamma_l^1 = 0 \quad (\text{II.8})$$

Maintenant que nous avons la direction du gradient conjugué, nous pouvons l'ajouter à la fonction d'onde de la bande l . Il faut prendre soin de conserver la normalisation de notre nouvelle fonction d'onde résultante. Premièrement, il faut orthogonaliser notre gradient conjugué à la bande que nous traitons et par la suite le normaliser, ce qui nous donne $\varrho_l^{\prime m}$. On peut alors écrire la fonction d'onde résultante comme :

$$\psi_{l,res} = \psi_l^m \cos(\theta) + \varrho_l^{\prime m} \sin(\theta) \quad (\text{II.9})$$

Nous devons maintenant minimiser l'énergie totale de notre système selon le paramètre theta pour déterminer la fonction d'onde de la prochaine itération. Une technique très populaire est de simplement d'échantillonner l'énergie à plusieurs points et de trouver celui qui minimise l'énergie. Nous pouvons alors écrire la fonction d'onde :

$$\psi_l^{m+1} = \psi_l^m \cos(\theta_{min}) + \varrho_l^{\prime m} \sin(\theta_{min}) \quad (\text{II.10})$$

Nous avons maintenant un algorithme complet, qui permet de minimiser l'énergie de Kohn-Sham totale pour chaque bande. Or, nous pouvons remarquer que les fonctions d'ondes des autres bandes entrent par la contrainte d'orthogonalité dans le calcul de la direction de minimisation. Cela signifie que nous incorporons dans notre algorithme des erreurs liées au manque de convergence des autres bandes. Donc, minimiser complètement selon une bande et ensuite passer à la suivante n'est pas idéal. Il vaut mieux faire quelques itérations de notre algorithme sur une bande,

disons 3 ou 4, et ensuite passer à la prochaine et ainsi réduire l'erreur sur toutes les bandes de façon plus simultanée. On recommence ensuite le processus jusqu'à convergence.

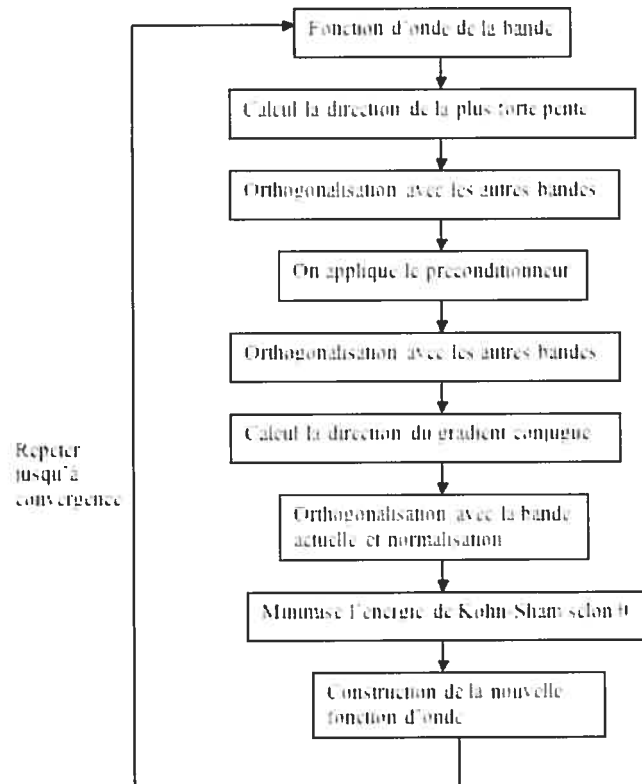


FIG. II.2 – Organigramme de l'algorithme du gradient conjugué appliqué à la solution du système de Kohn-Sham. Adapté de l'article de Payne *et al.*[7].

Nous pouvons aussi vérifier le bon fonctionnement de notre algorithme en imprimant à l'écran les valeurs de l'énergie après un cycle complet sur les bandes. Selon la construction de notre algorithme, l'énergie totale doit diminuer à chacun de ces cycles. En pratique, nous observons parfois des problèmes de convergence, représentés à l'écran par des augmentations de l'énergie, reliés à un nombre de bandes insuffisant ou à la quantité de points considérés dans la minimisation de l'énergie.

Nous sommes maintenant en mesure de discuter le nombre d'opérations nécessaires pour solutionner le système de Kohn-Sham de façon itérative avec notre algorithme, résumé sur l'organigramme de la figure II.2. On s'intéresse surtout à

la dépendance du nombre d'opérations à la grosseur de notre système, représenté par le nombre d'ondes planes utilisées pour représenter notre fonction d'onde, le nombre de bandes électroniques qui nous intéresse et le nombre d'atome dans notre système. Le nombre de points \mathbf{K} que nous utilisons pour échantillonner la première zone de Brillouin ne sera pas discuté, car les opérations discutés augmentent linéairement avec le nombre de points. Ainsi, on limite notre discussion à un seul point \mathbf{K} . De même, on ne va pas discuter des processus ayant une dépendance linéaire sur la taille de notre système, surtout en terme de N_{pw} , car ce ne sont pas les processus déterminant les limites de notre calcul.

L'utilisation des ondes planes signifie que le calcul est représenté dans l'espace réciproque. Si nous inspectons l'équation 1.27 nous voyons que ceci est approprié pour l'énergie cinétique qui est plus facilement calculable dans cette espace, il correspond à multiplier chaque onde plane composant la fonction d'onde par Q^2 . Traditionnellement, on évalue aussi la contribution du potentiel non-local de Kleinman-Bylander dans l'espace réciproque. Ceci est une étape limitante du calcul, car le nombre d'opérations augmente alors comme $N_{atome}N_B N_{pw}$. On ne considère pas ce terme dans cette discussion. Par contre, la densité est calculée de façon la plus efficace dans l'espace réel, où elle est simplement le carré de la fonction d'onde. On doit ainsi faire la transformée de Fourier de notre fonction d'onde pour l'exprimer dans l'espace réel. Or, la densité possède deux fois plus de composantes de Fourier que la fonction d'onde puisque c'est le carré de celle-ci. Ainsi, pour maintenir une représentation bien convergée de la densité, il faut doubler la densité de sa grille de Fourier. De plus, pour pouvoir utiliser les algorithmes ultra-optimisés pour calculer les transformées de Fourier (FFT), nous devons exprimer notre base d'ondes planes non plus sur une sphère, mais sur une grille orthorhombique. Ceci signifie que chaque utilisation des transformées de Fourier prend un nombre d'opérations :

$$N_{FFT} = 16N_{pw} \ln(N_{pw}) \quad (\text{II.11})$$

Maintenant que nous avons la fonction d'onde dans l'espace réel, nous pouvons facilement calculer la contribution du potentiel local et l'énergie d'échange-corrélation. Par contre, il nous reste à calculer le potentiel de Hartree. Il s'avère que

c'est numériquement plus rentable de résoudre l'équation de Poisson dans l'espace réciproque, en faisant deux FFT, que d'utiliser l'expression 1.22.

On peut alors facilement calculer le nombre d'opérations nécessaires dans notre expression. Dans l'évaluation de la direction de la plus forte pente, nous devons appliquer l'hamiltonien de Kohn-Sham calculé à l'itération précédente sur la fonction d'onde. Pour ce faire, nous devons utiliser deux FFT, car notre hamiltonien possède une partie imaginaire. Nous devons ensuite orthogonaliser cette direction avec les autres bandes, ce qui constitue $N_B N_{pw}$ opérations. Si nous utilisons un préconditionneur, il faut répéter le processus après son application, ce qui double le coût de l'orthogonalisation. Malgré cela, son utilisation demeure avantageuse car elle diminue le nombre d'itérations nécessaires pour atteindre la convergence. La prochaine étape de l'algorithme qui augmente rapidement avec la grosseur de notre système est l'évaluation de l'énergie en fonction de θ . Cela implique l'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde nouvellement construite, ce qui signifie que nous devons faire 2 FFT pour chaque point utilisé dans la minimisation de l'énergie. Pour plus de simplicité, on considère seulement un point. On peut alors construire la prochaine fonction d'onde et la prochaine densité à partir des informations calculées à l'étape précédente : nous avons déjà la fonction d'onde et la densité dans l'espace réel. Nous devons alors construire le prochain hamiltonien, ce qui nécessite encore une fois le calcul de l'énergie de Hartree dans l'espace réciproque et sa transformée de Fourier vers l'espace réel.

En faisant le total, le nombre d'opérations nécessaires à chaque itération et pour chaque bande est :

$$n_{op} = 6N_{FFT} + 2N_B N_{pw} = (96 \ln(N_{pw}) + 2N_B) N_{pw} \quad (\text{II.12})$$

si nous multiplions par le nombre de bandes, pour avoir le nombre d'opérations total pour une seule itération et pour tout le système :

$$N_{op} = N_B n_{op} = (96 \ln(N_{pw}) + 2N_B) N_B N_{pw} \quad (\text{II.13})$$

La quantité de mémoire utilisée par cet algorithme est assez minimale. Nous devons sauvegarder à chaque itération la matrice hamiltonienne qui comporte N_{pw}^2

éléments, la fonction d'onde totale de notre système qui comporte $N_B N_{pw}$ éléments et la densité électronique exprimée dans l'espace réel. La densité électronique est beaucoup plus simple que la fonction d'onde et ne contient que $4N_{pw}$ éléments. Chacun de ces éléments est un nombre flottant à double précision (16 bytes dans le cas de l'hamiltonien et la fonction d'onde car ils possèdent des parties imaginaires et 8 bytes pour la densité qui est réel). Ainsi, à chaque étape, l'algorithme nécessite environ

$$N_{mem} = 16N_{pw}^2 + (16N_B + 32)N_{pw} \quad (\text{II.14})$$

bytes de mémoire. À partir de cette expression et de l'équation II.13, la nécessité de minimiser le nombre d'onde plane dans notre base est évidente. Il est donc primordial de définir des pseudopotentiels permettant de réduire l'énergie cinétique de coupure de notre base d'onde plane.

Annexe III

Les fonctions sphériques de Bessel, de Neumann et les harmoniques sphériques

III.0.2 Les harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques sont la solution de l'équation angulaire pour le potentiel central. Ce n'est pas une surprise, car elles correspondent à une décomposition du groupe de rotation infini en représentations irréductibles. Les harmoniques sphériques de nombre l appartiennent à une de ses représentations irréductibles de dimension $2l + 1$. Ainsi, toutes solutions d'un potentiel possédant une symétrie rotationnelle peut être écrites comme une combinaison linéaire des harmoniques sphériques. Les harmoniques sphériques s'écrivent comme suit :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \varsigma \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{III.1})$$

où l'on définit $\varsigma = (-1)^m$ pour $m > 0$ et $\varsigma = 1$ pour $m \leq 0$. Pour rafraîchir la mémoire du lecteur, voici les harmoniques sphériques les plus communes :

$$\begin{aligned} Y_{0,0} &= \frac{1}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} \\ Y_{1,0} &= \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \\ Y_{1,\pm 1} &= \mp \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{2,0} &= \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_{2,\pm 1} &= \mp \left(\frac{15}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{2,\pm 2} &= \left(\frac{15}{32\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned}$$

Ces fonctions ne dépendent pas de la coordonnée radiale, elles sont généralement représentées sur la sphère de rayon unité. De plus, ce sont des fonctions complexes. Ainsi, la conception générale que les harmoniques sphériques forment des lobes dans l'espace réel, comme dans le cas des orbitales p , n'est pas tout à fait exacte. Premièrement, dans cette conception, les harmoniques sphériques sont

complètement réels. Ceci peut se faire en prenant la combinaison linéaire :

$$\begin{aligned}\tilde{Y}_{l,m} &= Y_{l,m} + iY_{l,-m} \\ \tilde{Y}_{l,-m} &= Y_{l,-m} - iY_{l,m}\end{aligned}$$

Ce sera la définition utilisée pour définir des fonctions d'onde réelles, comme dans la décomposition du HOMO et LUMO des molécules complexes en terme des nombres quantiques l et m pour la théorie de l'effet tunnel. Il est apparent que ces combinaisons linéaires sont aussi des solutions de l'équation de Schrödinger et donc qu'elles forment une base convenable pour nos fonctions d'onde. Par contre, ces nouvelles fonctions ne correspondent toujours pas à des lobes, il n'y a toujours pas de dépendance radiale. Ce sont toujours des fonctions définies sur la sphère de rayon unité.

Pour faire apparaître les lobes, on doit insérer une dépendance radiale dans nos équation. Il faut alors se souvenir que la solution complète de l'atome d'hydrogène multiplie les harmoniques sphériques avec une exponentielle de la forme e^{-Cr} , ce qui est suffisant pour faire apparaître la forme classique avec les lobes.

III.0.3 Les fonctions de Bessel

Les fonctions de Bessel sont les solutions, qui ne divergent pas à l'origine, de l'équation différentielle de Bessel :

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + (x^2 - m^2)y = 0 \quad (\text{III.2})$$

On suppose que la solution s'écrit sous forme polynomiale

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n+k} \quad (\text{III.3})$$

qui nous mène à l'équation :

$$\sum_{n=0}^{\infty} (k+n)(k+n-1)a_n x^{k+n} + \sum_{n=0}^{\infty} (k+n)a_n x^{k+n} + \sum_{n=0}^{\infty} a_{n-2} x^{k+n} - m^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{k+n} = 0 \quad (\text{III.4})$$

Laissons tomber la sommation, pour s'intéresser au terme $n = 0$ qui correspond au premier terme non nul de notre polynôme. On trouve alors l'équation :

$$a_0[k(k+1) + k - m^2] = a_0[k^2 - m^2] = 0 \quad (\text{III.5})$$

Or, comme on suppose que a_0 est le premier coefficient non nul, il faut alors que $k = \pm m$. On peut maintenant remplacer cette condition dans notre équation pour trouver avec un peu d'algèbre :

$$a_1(2m+1)x^m + \sum_{n=2}^{\infty} [a_n n(2m+n) + a_{n-2}]x^{m+n} = 0 \quad (\text{III.6})$$

On peut résoudre cette équation pour chaque valeur de m , mais, pour cet exemple, on va se limiter au cas $m = -\frac{1}{2}$. On trouve alors :

$$a_n = -\frac{a_{n-2}}{n(n-1)} \quad (\text{III.7})$$

Pour solutionner cette équation seulement pour les puissances paires, on pose alors que $n = 2l$, ce qui nous permet d'écrire :

$$a_{2l} = \frac{(-1)^l a_0}{2^l l! (2l-1)!!} \quad (\text{III.8})$$

où l'on définit $n!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots n$. On peut simplifier cette expression grâce à l'identité : $(2l)! = 2^l l! (2l-1)!!$ on trouve :

$$a_{2l} = \frac{(-1)^l}{(2l)!} a_0 \quad (\text{III.9})$$

De même, pour les puissances impaires, on pose $n = 2l+1$ et on aurait trouvé,

$$a_{2l+1} = \frac{(-1)^l}{(2l+1)!} a_1 \quad (\text{III.10})$$

Enfin, on remplace ce résultat dans la définition de notre solution, donnée par l'équation III.3, en prenant $k = m = -\frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned}
y &= x^{-\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \\
&= x^{-\frac{1}{2}} \left[\sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} a_n x^n + \sum_{n=0,2,4,\dots}^{\infty} a_n x^n \right] \\
&= x^{-\frac{1}{2}} \left[\sum_{l=0}^{\infty} a_{2l+1} x^{2l+1} + \sum_{l=0}^{\infty} a_{2l} x^{2l} \right] \\
&= x^{-\frac{1}{2}} \left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(2l+1)!} x^{2l+1} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l (2l)!}{(2l)!} x^{2l} \right] \\
&= x^{-\frac{1}{2}} (a_0 \cos x + a_1 \sin x)
\end{aligned}$$

Ce qui démontre que les fonctions de Bessel d'ordre $\pm\frac{1}{2}$ sont définies par :

$$J_{-\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos x \quad (\text{III.11})$$

$$J_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin x \quad (\text{III.12})$$

et la solution générale pour $m = \pm\frac{1}{2}$ est donnée par :

$$y = AJ_{-\frac{1}{2}} + BJ_{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.13})$$

De façon générale, on peut solutionner l'équation III.6 pour chaque valeur de m demi-entière, ce qui permet de définir les fonctions de Bessel, $J_{l+\frac{1}{2}}$. Par contre, ce ne sont pas directement ces fonctions qui nous intéressent, car l'équation radiale de la section 1.3.3 n'est pas exactement de la forme de l'équation de Bessel. On définit les fonctions sphériques de Bessel, qui sont les solutions de notre équation radiale :

$$j_l(\rho) = \left(\frac{\pi}{2\rho}\right) J_{l+\frac{1}{2}}(\rho) \quad (\text{III.14})$$

Or, comme notre équation radiale est du deuxième ordre, elle possède deux solutions linéairement indépendantes. On définit alors la deuxième solution, les fonctions sphériques de Neumann, sous la forme :

$$n_l(\rho) = (-1)^{l+1} \left(\frac{\pi}{2\rho}\right) J_{-l-\frac{1}{2}}(\rho) \quad (\text{III.15})$$

Les deux premières fonctions de Bessel et de Neumann s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 j_0(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho} \\
 j_1(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho} \\
 n_0(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho} \\
 n_1(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho}
 \end{aligned}$$

Il sera utile pour le calcul de la limite asymptotique des fonctions d'onde de connaître la valeur de ces fonctions lorsque $\rho \rightarrow 0$ et $\rho \rightarrow \infty$. On peut montrer que ces limites sont :

$$j_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \quad (\text{III.16})$$

$$j_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} \cos\left[\rho - \frac{1}{2}(l+1)\pi\right] \quad (\text{III.17})$$

$$n_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}} \quad (\text{III.18})$$

$$n_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} \sin\left[\rho - \frac{1}{2}(l+1)\pi\right] \quad (\text{III.19})$$

On voit que la fonction de Neumann diverge à l'origine, ce qui signifie qu'elle ne sera pas une solution convenable dans une région contenant ce point. Par contre, les limites asymptotiques des deux fonctions sont semblables, sauf pour un déphasage de $\frac{\pi}{2}$, ce qui nous indique que les deux solutions sont acceptables dans cette région.

Annexe IV

La diffusion par un potentiel coulombien

Tel que mentionné dans la section 1.3.3, le potentiel coulombien possède une section efficace de diffusion difficile à calculer car sa décroissance radiale est très lente. Il possède donc une très grande portée qui modifiera profondément la limite asymptotique de nos fonctions d'onde. En d'autres mots, on ne peut plus diviser notre espace de façon à négliger le potentiel dans la section extérieure. Il faudra maintenant incorporer le potentiel dans notre discussion des limites asymptotiques de façon plus explicite que par l'ajout d'un déphasage. Pour s'en apercevoir, considérons un potentiel $V(r) = \frac{ZZ'e^2}{r}$ correspondant au potentiel coulombien présent dans la collision d'une particule de charge Ze avec une autre de charge $Z'e$. On approxime la solution de l'équation 1.61 avec le potentiel coulombien par la forme :

$$R_l(r) = r^{-1} A e^{\int_a^r f(r') dr'} e^{\pm ikr} \quad (\text{IV.1})$$

où a et A sont des constantes et $k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$. La fonction $f(r')$ peut être déterminée en remplaçant cette solution dans l'équation 1.61 et correspond à :

$$f(r) = \frac{i\mu ZZ'e^2}{\hbar^2 kr} \quad (\text{IV.2})$$

On remplace ce résultat dans notre solution pour trouver la partie radiale de notre fonction d'onde :

$$R_l(r) = A r^{-1} e^{\pm i(kr - n \ln|r|)} \quad (\text{IV.3})$$

avec $n = \frac{\mu ZZ'e^2}{\hbar^2 k}$. Ceci démontre clairement l'effet du potentiel sur les limites asymptotiques de la fonction d'onde. Elle ne peut plus être représentée par une onde plane car on ne peut pas négliger la contribution provenant du logarithme de r . La procédure présentée précédemment ne fonctionnera donc pas dans le cas du potentiel coulombien. Un formalisme adéquat nécessitera des mathématiques plus complexes. Je ne vais donc pas dériver les expressions mais plutôt donner les résultats importants et souligner les implications importantes du formalisme.

Pour trouver une solution plus exacte de l'équation 1.61, on va substituer la fonction radiale par la forme $R_l(r) = r^l e^{ikr} f_l(r)$. On remplace dans notre équation pour trouver :

$$r \frac{d^2 f_l}{dr^2} + [2ikr + 2(l+1)] \frac{df_l}{dr} + [2ik(l+1) - 2nk] f_l = 0 \quad (\text{IV.4})$$

Cette équation est l'équivalente de l'équation hypergéométrique confluyente. Avant de s'avancer d'avantage, il faut introduire un peu cette équation et sa solution qui seront à la base de la mathématique à suivre.

IV.0.4 La fonction hypergéométrique confluyente

L'équation hypergéométrique confluyente est une équation différentielle de degré deux donnée par :

$$z \frac{d^2 F}{dz^2} + (b - z) \frac{dF}{dz} - aF = 0 \quad (\text{IV.5})$$

qui possède deux solutions indépendantes, que l'on nommera F et G. On choisit la fonction F comme étant la solution régulière à $r=0$. Cette solution s'écrit :

$$F(a, b, z) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+s)\Gamma(b)z^s}{\Gamma(a)\Gamma(b+s)\Gamma(1+s)} \quad (\text{IV.6})$$

où la fonction gamma est défini par $\Gamma(n) = (n-1)!$. Il sera intéressant plus tard de diviser notre fonction en deux solutions de l'équation IV.5 que l'on notera W_1 et W_2 . Dans ce cas, on note $F(a, b, z) = W_1(a, b, z) + W_2(a, b, z)$. Ces fonctions possèdent la forme :

$$W_1(a, b, z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)} (-z)^{-a} g(a, a-b+1, -z) \quad (\text{IV.7})$$

$$W_2(a, b, z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-b} g(1-a, b-a, z) \quad (\text{IV.8})$$

$$g(\alpha, \beta, z) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 1 + \frac{\alpha\beta}{z1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{z^2 2!} + \dots \quad (\text{IV.9})$$

Cette forme est intéressante car elle permettra d'identifier les composantes de notre fonction. En sachant que $z = -2ikr$, un résultat que l'on trouvera un peu plus loin, la fonction W_1 devient une onde sortante, c'est-à-dire qu'elle correspond à une onde s'éloignant de l'origine. Elle représente donc les particules n'ayant pas subi de collision en plus de celles ayant été diffusées. De même, W_2 devient une onde entrante qui correspondra dans notre problème de collision à l'onde incidente.

On peut donc écrire la solution irrégulière à l'origine sous la forme :

$$G(a, b, z) = iW_1(a, b, z) - iW_2(a, b, z) \quad (\text{IV.10})$$

Cette solution sera satisfaisante lorsque le potentiel coulombien ne s'étendra pas

jusqu'à l'origine. En connaissant le théorème d'annulation de Cohen et Heine, on devine que ce sera le cas des pseudopotentiels.

IV.0.5 Solution des propriétés de diffusion du potentiel coulombien

L'équation radiale IV.4 correspond à l'équation hypergéométrique confluyente avec les paramètres :

$$a = l + 1 + in \quad (\text{IV.11})$$

$$b = 2(l + 1) \quad (\text{IV.12})$$

$$z = -2ikr \quad (\text{IV.13})$$

La région de validité de cette équation correspond à tout l'espace. On doit donc choisir la solution régulière à l'origine comme solution pour notre fonction radiale :

$$f_l(r) = C_l F(l + 1 + in, 2(l + 1), -2ikr) \quad (\text{IV.14})$$

où C_l est une constante de normalisation que l'on devra calculer. La forme asymptotique de notre la fonction d'onde peut être calculée grâce à l'équation IV.9,

$$R_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{C_l e^{\frac{1}{2}n\pi + i\eta} \Gamma(2l + 2)}{(2k)^l \Gamma(l + 1 + in) kr} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi - n \ln[2kr] + \eta) \quad (\text{IV.15})$$

et l'on retrouve une fonction sinusoidale possédant un déphasage qui correspond maintenant à $\eta_l = \arg\Gamma(l + 1 + in)$. Par contre, on ne peut pas associer ce déphasage à l'action du potentiel coulombien car notre fonction possède maintenant une dépendance en $\ln(2kr)$ qui change grandement la fréquence et la phase. L'action du potentiel est donc plus prononcée sur la limite asymptotique de nos fonctions d'onde. On peut définir les constantes C_l de façon à normaliser le flux incident de particules, ce qui nous permet de trouver :

$$C_l = \frac{(2ik)^l e^{-\frac{1}{2}n\pi} \Gamma(l + 1 + in)}{\nu^{\frac{1}{2}}(2l)!} \quad (\text{IV.16})$$

où ν est la vitesse relative des particules dans la collision. Notre fonction d'onde peut donc s'écrire sous la forme générale :

$$\begin{aligned}\Psi_c &= \sum_{l=0}^{\infty} R_l(r) P_l(\cos \theta) \\ &= \nu^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}n\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l+1+in)}{(2l)!} (2ikr)^l e^{ikr} F(l+1+in, 2(l+1), -2ikr) P_l(\cos \theta)\end{aligned}\quad (\text{IV.17})$$

Ce qui permet de calculer la fonction caractéristique déterminant la quantité de particules diffusées dans un angle θ , en écrivant la forme asymptotique des fonctions W_1 et W_2 et en se souvenant que la partie diffusée est dans la fonction W_1 . On trouve alors,

$$f_c(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{2im_l} P_l(\cos \theta) \quad (\text{IV.18})$$

et la section efficace devient alors :

$$\sigma_c(\theta) = |f_c(\theta)|^2 = \frac{1}{(2k)^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{2im_l} P_l(\cos \theta) \right|^2 \quad (\text{IV.19})$$

Ce résultat ressemble énormément au résultat de la section 1.3.3. Par contre, dans ce cas, le déphasage η_l ne veut plus rien dire car il correspond au déphasage totale dû au potentiel coulombien sans écrantage. On ne peut plus l'utiliser comme mesure de l'action d'un potentiel localisé sur les propriétés de diffusion. Il faut donc considérer un potentiel coulombien modifié à l'intérieur d'un rayon $r = a$.

IV.0.6 Le potentiel coulombien modifié

Le potentiel ressenti par les électrons de valence n'est pas purement coulombien, car la présence des électrons de coeur vient modifier le potentiel. Cette modification étant causée par des électrons de coeur possédant des fonctions d'onde atomique, on s'attend à ce que seulement les premiers termes de la sommation de l'équation IV.17 soient modifiés. De plus, la forme du potentiel répulsif de Phillips-Kleinman montre que le potentiel coulombien ne varie qu'à l'intérieur de la région du coeur. Les fonctions radiales doivent donc continuer d'obéir à l'équation IV.4 à l'extérieur de cette région. Ainsi, la seule modification possible est d'ajouter un peu des fonctions hypergéométriques confluentes irrégulières $G(l+1+in, 2l+2, -2ikr)$. Ces fonctions sont maintenant acceptables, car l'origine n'est plus comprise dans la région de validité de notre équation. On change alors les fonctions F dans la fonction d'onde IV.17 par une combinaison linéaire de F et G de telle façon que le nombre de

particules incidentes, déterminé par le terme W_2 , ne varie pas. Cette combinaison correspond à :

$$F \rightarrow e^{i\delta_l} (F \cos \delta_l + G \sin \delta_l) = W_1 e^{2i\delta_l} + W_2 \quad (\text{IV.20})$$

Le déphasage δ_l est utilisé pour assurer la continuité de la fonction radiale au rayon du coeur, tout comme les déphasages de la section 1.3.3. Maintenant, le déphasage représente l'influence de la modification du potentiel sur la limite asymptotique de la fonction d'onde. On peut écrire celle-ci en remplaçant la combinaison linéaire précédente dans l'équation IV.17.

$$\Psi_m = \Psi_c + \nu^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}n\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l+1+in)}{(2l)!} (2ikr)^l e^{ikr} (e^{2i\delta_l} - 1) W_1(l+1+in, 2l+2, -2ikr) P_l(\cos \theta) \quad (\text{IV.21})$$

ce qui possède la forme asymptotique,

$$\Psi_m \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \nu^{-\frac{1}{2}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{i(\eta_l + \delta_l)} (kr)^{-1} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi - n \ln(2kr) + \eta_l + \delta_l) P_l(\cos \theta) \quad (\text{IV.22})$$

Cette forme asymptotique permet de calculer la fonction caractéristique déterminant la quantité de particules diffusées dans un angle θ ,

$$f_m(\theta) = f_c(\theta) + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i(2\eta_l + \delta_l)} k^{-1} \sin(\delta_l) P_l(\cos \theta) \quad (\text{IV.23})$$

Ce résultat est à la base de la théorie des pseudopotentiels. La modification apportée par le potentiel de Phillips-Kleinman sur les propriétés de diffusion ne dépend que d'un déphasage de la fonction d'onde. Elle ne dépend pas de la forme explicite du potentiel perturbateur tant que celui-ci demeure circonscrit à l'intérieur d'un certain rayon. C'est heureusement le cas pour le potentiel répulsif de Phillips-Kleinman. On peut donc remplacer ce potentiel par un autre, générant le même déphasage. C'est cette liberté qui est la base de la puissance des pseudopotentiels conservant la norme, les pseudopotentiels les plus utilisés dans les calculs DFT à base d'ondes planes.

Une dernière remarque, les déphasages δ_l ne correspondent pas aux déphasages obtenus à partir du potentiel perturbateur. Il faut absolument tenir en compte le potentiel coulombien à l'extérieur de cette région. Ceci expliquera pourquoi on calculera toujours les propriétés de diffusion pour les pseudopotentiels totaux et non pas seulement ceux du potentiel répulsif.

Annexe V

Supplementary Information : Electronic structure of metallocene based polymers

Cette annexe est formée des informations supplémentaires distribuées avec l'article *Electronic structure of metallocene based polymers*. Je l'inclus ici par souci de clarté.

V.1 Test of the Co pseudopotential

In order to fully test our pseudopotentials, especially for the cobalt atom which needed special attention because of its open-shell, we have applied them to model systems. We will limit the discussion to the cobalt pseudopotential, because the other elements are more commonly used in such calculations and do not possess the added complexity of being a magnetic material.

As specified in our paper, a partial-core correction was included in the Co pseudopotential. The pseudocore cutoff radius was found to be well converged at 0.9 bohr. The convergence criterion was that the pseudopotential reproduces the polarization energy of the cobalt atom, e.g. the energy difference between a calculation without spin degree of freedom and spin-polarized calculation. This energy is found to be 2.11 eV with the specified pseudo-core radius, while it is found to be 2.05 eV in an all-electron calculation. The partial-core correction is necessary in this case, because without such a correction, the polarization energy rises to 3.51 eV. This high value is enough to suppress magnetism in many systems.

The properties of the atom being satisfactorily reproduced, we have tested our pseudopotential on α -Co which possesses a hexagonal structure, as we reported in the paper. The cell parameters were reproduced to 0.2% error and the magnetic moment was found to be $3.209 \mu_B$ while the experimental value is $3.44 \mu_B$. The band structure of this calculation is displayed in figure V.1 and reproduces results obtained by Batallan and al.^[48].

Finally, to test the pseudopotential in the specific case of a metallocene bond,

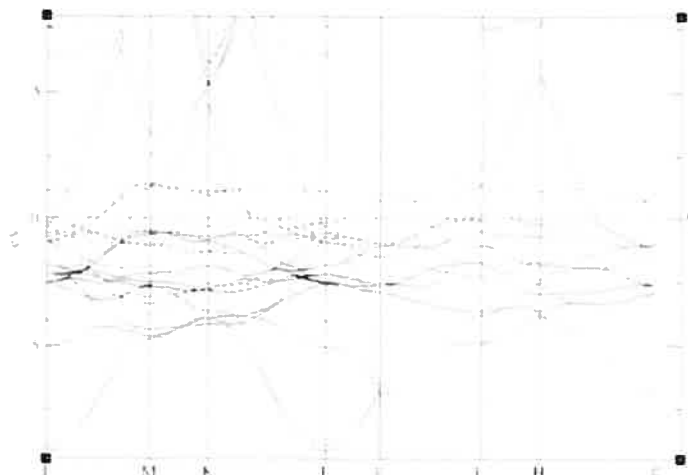


FIG. V.1 – LDA band structure of α -Co. The dashed bands represents spin down bands. The magnetization is evident in our band structure.

e.g. a bond between a metal and the π orbitals of C_5H_5 , we have simulated the cobaltocene monomer. We then compared the results with a similar simulation performed with the Gaussian package without pseudopotentials and with results from experiments on the crystalline phase on cobaltocene^[1]. These results are listed in table V.1 for the bond lengths and in table V.2 for the energy levels. As we can see, the results are quite satisfying, we have a maximum error of 0.8% on the bond lengths and 1% on the energy gaps. We also find a total magnetization of $1\mu_B$ with our pseudopotential, which corresponds exactly with the experimental value.

	Abinit	Gaussian	Exp.
Co-C	2.083	2.100	2.069
Co-C ₅	1.691	1.712	1.673
C-C	1.42	1.441	N/A
C-H	1.087	1.093	N/A

TAB. V.1 – Equilibrium structure of the cobaltocene monomer with various methods. All bond lengths are in angströms. The experimental data are from the paper of Ammeter and al.^[1].

The Co pseudopotential reproduces the metal-ligand bond quite well and describes adequately the electronic structure of metallocenes. Hence, we have applied this pseudopotential to our systems.

	Abinit			Gaussian		
	HOMO	LUMO	Gap	HOMO	LUMO	Gap
spin up	-0.0917	-0.7956	0.01214	-0.10778	-0.09574	0.01204
spin down	-0.15513	-0.06718	0.08795	-0.16829	-0.08135	0.08694

TAB. V.2 – Energy levels of the cobaltocene monomer. The energies are in hartree.

V.2 Ferrocene wavefunctions

As stated in our paper, the band structure of the polyferrocenes corresponds to the energy levels found in the dimmers and even the monomer. By this we mean that the order of the states and the nature of the orbitals remain the same. This is apparent in figure V.2 where is displayed the orbitals for polyferrocene-*trans*. The only difference being the end effects present in the orbitals of the dimer. If we compare the orbitals of the polymer to their analogues in the monomer, we clearly see that the orbitals of the polymer is only an extension of the monomer. This signifies that the rigidity of the energy levels in the molecule will be translated in rigidity of the bands in the polymer.

Near the Fermi energy, all the orbitals have metal *d* character. This explains the little dispersion of these bands and the importance of the relative shifts in this region of energy.

Only the orbitals of polyferrocene-*trans* is discussed and displayed previously to minimize this document. All conclusions apply the the other form and for the cobaltocene-based polymers.

V.3 Deformation in cobaltocene-based polymers

The deformation of the carbon rings in polycobaltocenes and the corresponding dimmers is discussed in our paper, but it is not apparent in the table of selected bond lengths. The reason is simple, to keep the table simple we have only incorporated mean values. In order to better visualize this deformation we include here the geometry of the -*trans* polymer. The format used is simply the cartesian coordinates of each atom in the molecule or the unit cell, in angströms. It can be visualized with any molecular visualization program.

This deformation is present in all of the polymers and dimmers. The carbon

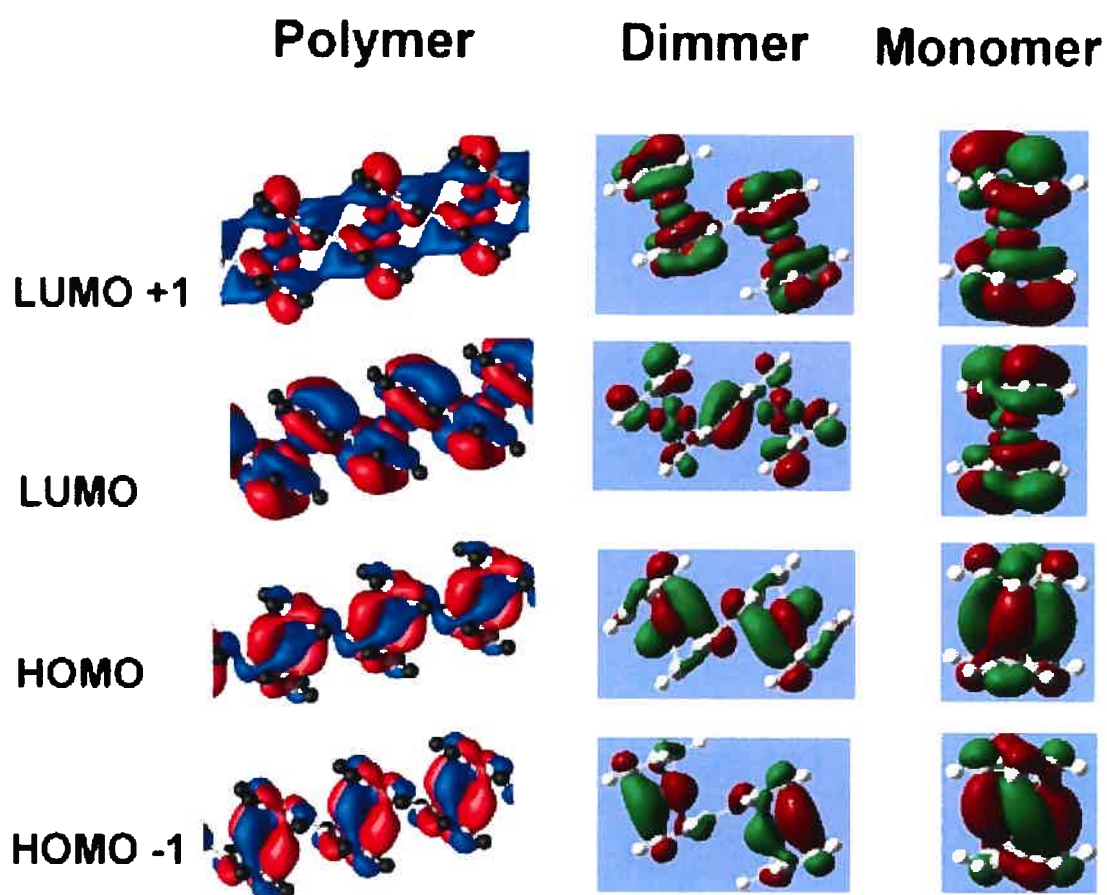


FIG. V.2 – Wavefunctions for polyferrocene-*trans*, $Fv(FeCp)_2$ and the ferrocene monomer. For the small molecules, the Gaussian package was used.

	X	Y	Z
Co	2.477584e+00	2.213458e+00	2.885096e+00
C	2.914324e+00	2.213493e+00	7.172451e-01
C	3.392843e+00	1.076764e+00	1.444027e+00
C	4.329598e+00	1.505435e+00	2.443333e+00
C	4.329521e+00	2.921561e+00	2.443397e+00
C	3.392786e+00	3.350224e+00	1.444076e+00
C	2.041127e+00	2.213492e+00	5.053095e+00
C	1.562653e+00	3.350194e+00	4.326268e+00
C	6.257969e-01	2.921541e+00	3.327030e+00
C	6.257273e-01	1.505411e+00	3.327093e+00
C	1.562613e+00	1.076778e+00	4.326292e+00
H	3.147350e+00	4.125684e-02	1.215007e+00
H	4.904366e+00	8.590759e-01	3.101883e+00
H	4.904251e+00	3.567961e+00	3.101901e+00
H	3.147193e+00	4.385687e+00	1.215099e+00
H	1.808220e+00	4.385640e+00	4.555282e+00
H	5.104016e-02	3.567956e+00	2.668608e+00
H	5.093324e-02	8.590405e-01	2.668644e+00
H	1.808123e+00	4.129603e-02	4.555346e+00

TAB. V.3 – Equilibrium structure of polycobaltocene-*trans*. All of the coordinates are in angströms.

ring is not planar, the linking carbon atoms lie out of the plane formed by the rest. The dihedral angle thus defined varies between the various form of the polymers. It is 15.5° in the -*trans* form and 1.7° in the -*cis* form. This deformation corresponds to a Jahn-Teller deformation.