



Université Ibn Khaldoun - Tiaret

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Aoun Karima Aouicha

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Thème :

**Etude ab-initio des propriétés structurales et optoélectroniques de
l'oxyde de cobalt**

Soutenue publiquement, le / / , devant le jury composé de :

M. Kouider HADJI	Maître de conférences A	Univ. Tiaret	Président
M. Ghalmallah BENABDELLAH	Maître de conférences A	Univ. Tiaret	Examineur
M. A. AMMARI	Maître de conférences A	Univ. Tiaret	Encadreur
M. Mohamed KHELIL	Maitre de conférences B	Univ. Tiaret	Co-Encadreur

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2023/2024

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A ma mère qui m'a entouré d'amour,

*A mon père qui m'a aidé à devenir ce que je suis
aujourd'hui*

Que dieu le garde et le protège.

A Mes frères et Mes sœurs

*A mes amies proches (Zahra, Soulaf, Sabrina, Ouiam,
Zahra, khadija, Aicha) et toutes mes amies de master
physique.*

A tout ma grande famille

AOUN OTHMANI

*R*emerciement

Je remercie Dieu le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je souhaite tout d'abord remercier et exprimer toute ma gratitude à mes encadrateurs Monsieur AMMARI ABDELKADER et Monsieur KHALIL mohamed, je tiens à leur témoigner toute ma reconnaissance pour leur disponibilité et leurs conseils toujours avisés.

Je voudrai remercier également Monsieur Kouider HADJI de me faire l'honneur de présider mon jury de mémoire. Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur Ghalmallah BENABDELLAH qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.

Mes remerciements s'adressent à toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail, Je les remercie tous.

Enfin, nous ne pourrons terminer ces remerciements sans une pensée à l'ensemble des enseignants du département de Physique.

Sommaire

Dédicace	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	

Chapitre 01 : Propriétés physique de l'oxyde de cobalt

I. Introduction	7
I.1.C'est quoi du cobalt ?.....	7
I .2. Propriétés générales du cobalt.....	9
I.3. Oxydes de cobalt	10
I.4.Propriétés structurales	11
I.4.1. Type de structure spinelle.....	11
I.4.1.a. spinelle normale	11
I.4.1.b.spinelle inverse	11
I.4.1.c spinelle intermédiaire	12
I.4.2.La structure du CoO.....	12
I.4.3.La structure du Co ₂ O ₃	13
I.4.4 .La structure du Co ₃ O ₄	14
I.5.Propriétés électroniques.....	15
I.5.1.Structure de bande d'énergie	15
I.5.2. Conductivité.....	16
I.5.3. Gap optique.....	17
I.5.4 Gap direct et Gap indirect.....	17
I.5.5.densité électronique.....	18

I.6.Application l'oxyde de cobalt	19
I.6.1. Catalyseurs	19
I.6.2.Microélectronique	19
Références bibliographiques.....	20

Chapitre 02 : Etude des propriétés par calcul DFT

II .1. Introduction.....	26
II.2.Les calculs ab- initio en physique.....	26
II.3.Equation de Schrödinger	27
II.3.1.ApproximationBorn-Oppenheimer(1927).....	28
II.3.2.Approximation de Hartee-Fock.....	29
II.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	30
II.4.1.La Densité électronique.....	30
II.4.2.Définition de la Densité électronique	30
II.4.3. Les propriétés de la densité électronique	31
II.5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn et Kohn-Shnrtam	31
II.5.1.théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	31
II.5.2.L'équation de Kohn-Shnrtam.....	32
II.5.3.Solution de l'équation de Kohn-Sham.....	33
II.6. Différent type de fonctionnelles	34
II.6.1.Approximation de la densité locale (LDA).....	35
II.6.2.L'approximation du gradient généralisé (GGA)	35
II.6.3.Potentiel de Becke et Johnson modifié Mbj.....	36
II.7.Méthodes de l'onde plane augmentée linéarités	37
II.7.1.La méthode APW	37
II.7.2 Principe de la méthode.....	40
II.8 Code Wien2k	41

II.8.1 L'initialisation	42
II.8.2 Le calcul SCF	42
II.8.3 Calcul des propriétés	43
Références bibliographiques	45

Chapitre 03 : Résultats et discussion

III.1. Introduction	48
III 2. Détails du calcul	48
III. 3. Propriétés structurales	49
3.1. Optimisation de la structure des oxydes	49
3.2 Paramètre	51
III.4. Propriétés électroniques	52
4.1. Structure de bandes d'énergie	52
4.2. Densité électronique	55
Conclusion générale	58

Liste des figures

Figure I.1 : Erythrite, (a) Skutterudite de Bou-Azzer (Maroc) et (b, b') Carrollite de Kambove (RDC). Photos J.F. Labbé.....	7
Figure I. 2. Schéma de la structure électronique du cobalt.....	8
Figure I. 3. Structures cristallines du cobalt : a) cubic-Co et b) hcp-Co.....	9
Figure I.4. Structure cristalline de spinelle normale [17].....	11
Figure I.5. Structure cristallines de spinelle inverse [20].....	12
Figure I.6. Cellule de CoO. Les atomes de cobalt (en bleu) et les atomes d'oxygène (en rouge), (a) structure cubique (b) structure monoclinique [24].....	13
Figure I.7: Structure cristalline instable et détendue de Co ₂ O ₃ . Les atomes de Co (en vert) et les atomes d'oxygène (en rouge) [27].....	14
Figure I.8: Schéma Vues la structure atomique détendue du composé Co ₃ O ₄ (a), de l'octaèdre Co ⁺³ O ₆ (b) et du tétraèdre Co ⁺² O ₄ (c) [30].....	15
Figure I.9. Structure de bande du Co ₃ O ₄ obtenue par approche PBE (à gauche) et PBE+U (à droite). Fermi l'énergie est mise à 0.....	16
Figure I.10 : Structure de bandes d'énergie: (A) gap indirect et (B) gap direct.....	18
Figure I.11. Densité d'états totale et projetée à partir des calculs PBE (en haut) et PBE+U (en bas). L'énergie de Fermi est fixée à 0.....	19
Figure II.1. Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer....	29
Figure II.2 Organigramme du cycle auto-cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.....	34
Figure II .3 : Représentation des régions Muffin-Tin <<MT >>.....	38
Figure II. 4: Wien2k organigramme.....	44
Figure III.1 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes CoO et Co ₂ O ₃	50
Figure III.2 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes Co ₃ O ₄ et Co ₃ O ₄ -CIF.	50
Figure III.3 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes CoO et Co ₂ O ₃	51

Figure III.4 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes Co_3O_4 et Co_3O_4 -CIF.	52
Figure III.5 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes CoO , et Co_2O_3	53
Figure III.5 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes Co_3O_4 et Co_3O_4 -CIF.	55
Figure III.6 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes Co_3O_4 et Co_3O_4 -CIF.	56

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Structure cristalline et paramètres de maille du (Co)	9
Tableau I.2: Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt	10
Tableau I.3: Les principales propriétés d'oxyde de cobalt	10
Tableau I.4: Différents types des spinelle	12
Tableau III.1 : Paramètres des mailles obtenues à l'état fondamental pour chaque structure....	51

Introduction générale

Introduction générale

Dans notre ère caractérisée par une richesse technologique sans précédent, les oxydes métalliques occupent une place prépondérante au sein de nombreux domaines scientifiques et technologiques [1]. Ces composés, résultant de la combinaison entre des métaux et l'oxygène, constituent non seulement l'une des familles de matériaux les plus abondantes dans la croûte terrestre, mais aussi l'un des piliers de l'innovation dans les sciences des matériaux modernes. Les oxydes métalliques sont l'un des plus abondants dans la croûte terrestre. Presque tous les métaux peuvent former leurs oxydes par oxydation et par l'oxygène de l'air à la température et à la pression appropriée. Bien qu'il existe des oxydes de métaux différents tels que les oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, les oxydes de terres rares, ...etc.

La formation des oxydes métalliques est un processus naturel omniprésent. Pratiquement tous les métaux, lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène atmosphérique dans des conditions de température et de pression appropriées, subissent une oxydation. Ce phénomène, bien que parfois considéré comme une forme de corrosion indésirable, est en réalité à l'origine d'une vaste gamme de composés aux propriétés remarquables. La diversité des oxydes métalliques est considérable, englobant non seulement les oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, mais aussi ceux des terres rares et des métaux de transition, chaque catégorie présentant des caractéristiques uniques.

Parmi cette myriade d'oxydes, ceux issus des métaux de transition suscitent un intérêt particulier dans la communauté scientifique. Leur attrait réside dans leurs propriétés électriques et magnétiques exceptionnelles, qui découlent directement de la configuration électronique spécifique de leurs ions métalliques et de leur géométrie structurale. Cette combinaison unique permet à ces oxydes d'exhiber un large éventail de comportements, allant de l'isolation électrique parfaite à la semi-conduction, en passant parfois même par des états de conduction métallique.

L'oxyde de cobalt émerge comme un candidat particulièrement prometteur au sein de cette famille. Classé parmi les semi-conducteurs de type P, il se distingue par sa capacité à conduire l'électricité principalement via des "trous" positifs plutôt que par des électrons libres. La famille des oxydes de cobalt comprend plusieurs membres notables, chacun possédant des propriétés distinctes : L'oxyde de cobalt(II) (CoO) qui est un composé binaire de structure cristalline cubique à faces centrées. L'oxyde de cobalt(II,III) (Co₃O₄) qui est une structure

spinelle inverse présentant des propriétés magnétiques intéressantes. L'oxyde de cobalt(III) (Co_2O_3) qui est le moins commun mais néanmoins important pour certaines applications spécifiques. La versatilité des oxydes de cobalt se manifeste à travers une pléthore d'applications technologiques, dont capteurs de gaz, capacités à fortes charges, conversion photo-thermique, pigments pour peintures, thermolyse, absorbeurs solaires, résistances thermiques, catalyseurs pour l'oxydation de composés organiques volatils : Tirant parti de leur activité catalytique, stockage d'énergie et catalyseurs hétérogènes [2], anodes dans les batteries rechargeables Li-ion [3, 4], détecteurs de gaz [5], absorbeurs d'énergie solaire [6],

Ce mémoire se propose d'approfondir notre compréhension des propriétés structurales et optoélectroniques de l'oxyde de cobalt. L'étude est structurée en trois chapitres complémentaires :

1. **Propriétés physiques de l'oxyde de cobalt** : Ce chapitre explorera en détail les caractéristiques fondamentales des différentes formes d'oxyde de cobalt, incluant leur structure cristalline, leurs propriétés électroniques. Une attention particulière sera portée à la relation entre la structure et les propriétés observées.
2. **Étude des propriétés par calcul DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité)** : Cette section se concentrera sur l'application de méthodes de calcul ab initio pour modéliser et prédire les propriétés des oxydes de cobalt. Les principes fondamentaux de la DFT seront expliqués, suivis par une présentation détaillée des résultats obtenus, notamment concernant la structure de bandes, la densité d'états et les propriétés calculées.
3. **Résultats et discussions** : Le dernier chapitre synthétisera les résultats obtenus, tant expérimentaux que théoriques, et les mettra en perspective avec la littérature existante. Une discussion approfondie sera menée sur les implications de ces résultats pour les applications futures des oxydes de cobalt dans divers domaines technologiques.

À travers cette étude, nous visons à contribuer significativement à la compréhension fondamentale des oxydes de cobalt et à ouvrir de nouvelles perspectives pour leur utilisation dans des applications technologies.

Références bibliographiques

- [1] J. L. G. Fierro, Metaloxides : Chemistry and Applications, CRC press, (2006).
- [2] E. Saptura, S. Muhammad, H. Sun, H. Ang, M.O.Tade, and S.Wang, « A comparative study of spinel structured Mn₃O₄, Co₃O₄ and Fe₃O₄ nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions» , Journal of Colloid and Interface Science 407 (2013) 467–473
- [3] A. Hassan. « Préparation and caractérisation of Cu: Co₃O₄ Si hétérojonction prepared by spray pyrolyses ». Energie Procédai. 119. (2017). 961-971.
- [4] A. Louardi. « Effect of annealing treatment on the Co₃O₄ thin films propretés prépare by spray pyrolyses». Journal of materials Environmental Sciences. 8. (2017). 485-493.
- [5] K. Choi, H. Kim, D.Liu, G. Cao, and J. Lee, « C₂H₅OH sensing characteristics of various Co₃O₄ nanostructures prepared by solvothermal reaction», Sensors and Actuators B 146
- [6] N. Barkat, M. Khil, A. Faheem, and H. Yong Kim, « Synthesis and Optical Properties of Two Cobalt Oxides (CoO and Co₃O₄) Nanofibers Produced by Electrospinning Process », J.Phys.Chem.C, Vol, 32 (2008).

Chapitre I

Propriétés physique de l'oxyde de cobalt

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les oxydes métalliques conducteurs et spécialement l'oxyde de cobalt avec leurs principales propriétés, nous découvrons également leurs applications.

I.1.C'est quoi du cobalt ?

Le cobalt a été découvert en Suède par le chimiste et métallurgiste Georg Brandt (1694-1768), dont le père était propriétaire d'une mine où ils ont mené ensemble des expériences chimiques préliminaires. Cependant, ils étaient incapables d'isoler le cuivre du minerai et sont devenus convaincus que les méchants gobelins souterrains (en allemand, kobold) intervenaient et corrompaient leurs expériences. En 1751, il a finalement réussi à isoler un nouvel élément qui n'était pas le cuivre, il a appelé cobalt et il a été le premier métal découvert. Mais, le cobalt métallique n'a pas été isolé et reconnu avant le siècle Dix-huitième [1]. Le cobalt est un élément naturel aux propriétés similaires à celles du fer et du nickel. Tous sont des métaux très solides et moyennement actifs qui ont tendance à réagir facilement aux acides communs Également en fusion rapide [2].

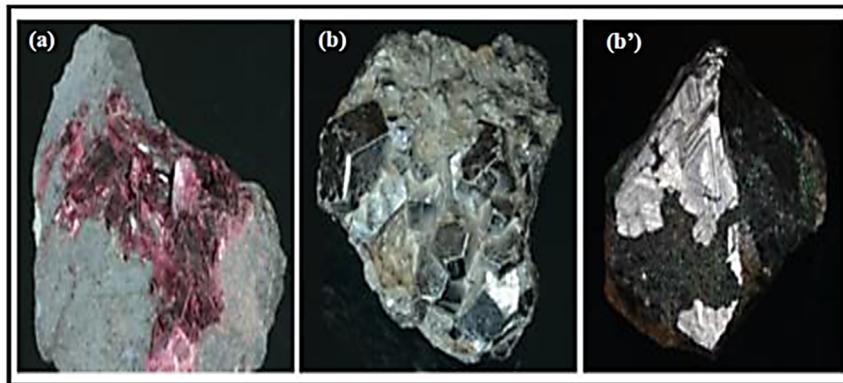


Figure (I.1): Erythrite, (a) Skutterudite de Bou-Azzer (Maroc) et (b, b') Carrollite de Kambove (RDC). Photos J.F. Labbé [3].

Le cobalt est un élément chimique portant le symbole Co et numéro atomique 27 de structure électronique $[Ar] 4s^2 3d^7$ est le second élément du huitième groupe secondaire [4].

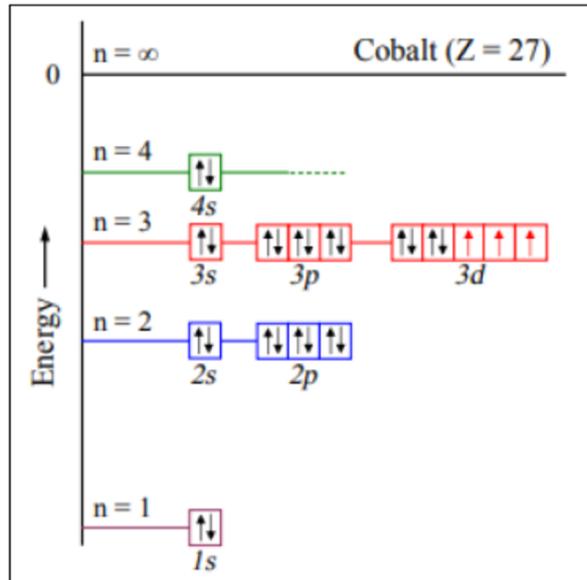


Figure I. 2. Schéma de la structure électronique du cobalt [5].

Le cobalt a un certain nombre d'isotopes, avec des nombres de masse allant de 47 à 77, y compris un seul isotope stable (le cobalt est un élément mono isotopique et mono nucléidique). Le cobalt-59, on lui attribue une masse atomique standard de 58,933195 u [6]. Tandis que les isotopes de cobalt restants sont radioactifs ; L'isotope de cobalt le plus long est le cobalt-60, qui a une demi-vie de 5,2714 ans, suivi du cobalt 57 avec une demi-vie de 271,8 jours, qui sont les plus importants commercialement. Tous les isotopes de cobalt ont le même comportement chimique. Le cobalt a une électronégativité de 1,88 sur l'échelle de Pauling et affiche un premier potentiel d'ionisation de 7,88 eV [4].

La chimie du cobalt fait place aux multiples états d'oxydation -1, 0, 1, 2, 3, 4 et 5. Les conditions d'oxydation binaires (+ 2) et triples (+ 3) prévalent sur le cobalt dans ses composés chimiques [7].

À température ambiante, le Co possède généralement une structure mixte, comprenant à la fois une structure cubique (centrée sur les faces, fcc) et une structure hexagonale (empilement compact, hcp) [8]. Les cristaux cubiques de Co ont quatre groupes de systèmes de glissement et 12 plans de glissement, tandis que la structure hcp-Co n'a qu'un seul système de glissement et trois plans de glissement, comme indiqué dans la Figure (I.3) [9]

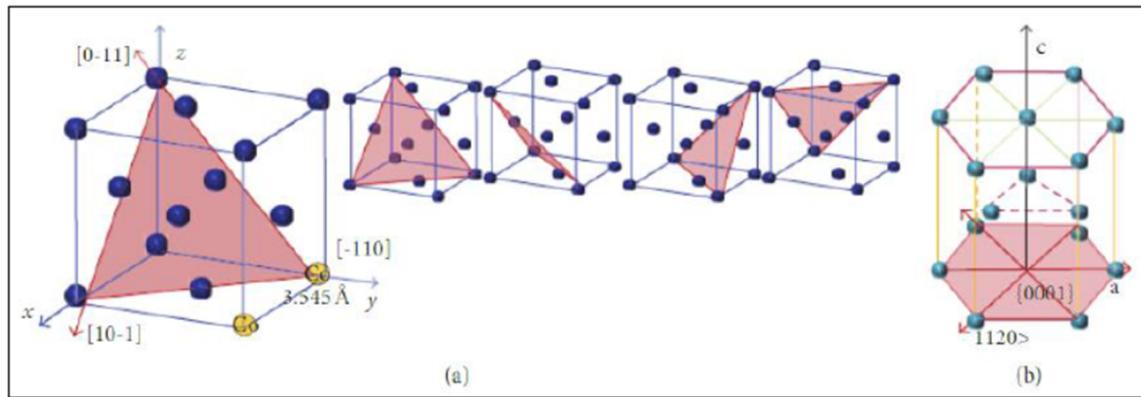


Figure I. 3. Structures cristallines et système de glissement du cobalt : a) cubic-Co et b) hcp-Co [10].

On peut résumer les propriétés structurales de cobalt par le tableau suivant :

Élément	Structure	a (Å)	c (Å)	c/a
Cobalt	CFC	3,55	-	-
	HCP	2,51	4,07	1,62

Tableau I.1 : Structure cristalline paramètres de maille de (Co)

I.2. Les propriétés générales du cobalt :

Nous avons résumé les caractéristiques les plus importantes de cet oxyde dans le tableau suivant :

Propriétés	Valeurs	Référence
Formule moléculaire	Co	11
État physique	solide	11
densité	8,83 (g/cm ³)	12
Point de fusion	1495 ° C	11
Point d'ébullition	2 927 ° C	13
T évap	1530 ° C	12

Rayon ionique	0,58 Å	11
Fonction de travail électronique	5 eV	11
masse atomique	58,9332 g/mol	3
abondance dans la croûte terrestre	25 à 29 ppm	3
Résistivité électrique à 20°C sous un bar	6,24 $\mu\Omega$.cm	14
Comportement magnétique	A TC = 1121°C, transition ferromagnétique/paramagnétique	14
Moment magnétique	ferro = 1,72 B (hcp) ferro = 1,85 B (cfc) para = 3,13 B (T > TC)	14

Tableau (I.2) : Valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt

I.3. Oxydes de cobalt

L'oxyde de cobalt est un excellent semi-conducteur de type p antiferromagnétique (avec des écarts de bande optique directs de 1,48 et 2,19 eV), connu pour présenter la magnétisation par effet tunnel quantique [15]. A l'état naturel l'oxyde de cobalt se trouve principalement sous différentes formes : CoO, Co₂O₃ et Co₃O₄

Les oxydes	Structure	constante du réseau (Å)	La densité (g /cm ³)	Poids moléculaire (g / mol)	Point de fusion (°C)
CoO	Cfc	4,260	6,45	74,9326	1935
Co ₂ O ₃	Hcp	a=4.640 c=5.750	5.2	165.863	895
Co ₃ O ₄	Spinelle	8,084	6.2	250.80	900 -950

Tableau I.3 : Les principales propriétés d'oxyde de cobalt [16]:

I.4. Propriétés structurales

I.4.1. Type de structure spinelle:

Le spinelle a été classé en trois catégories, à savoir le spinelle normal, le spinelle inverse et le spinelle intermédiaire. Cette classification est basée sur la distribution cationique sur les tétraèdres et les octaèdres [15]

I.4.1.a. Spinelle normale :

Dans la structure spinelle normale, le site octaédrique est occupé par un type de cation. Le site tétraédrique est occupé par un cation divalent tandis que le site octaédrique est occupé par un cation trivalent. La formule de la normale est $M^{2+} M_2^{3+} O_4$. Où est le métal divalent. Cobalt qui occupe la position sur les sites tétraédriques et M^{3+} est le métal trivalent. Cobalt qui occupe la position sur les sites octaédriques [17].

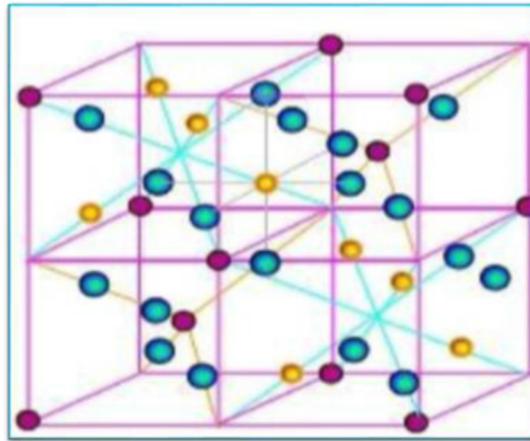


Figure I.4 : Structure cristalline de spinelle normale [17].

I.4.1.b. Spinelle inverse :

Dans une structure spinelle inverse de nanoparticules de cobalt, les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents et les sites octaédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents et divalents [18]. La formule de structure spinelle inverse est $M^{3+} M^{2+} M^{3+} O_4$, où M^{2+} est le métal divalent. Cobalt qui capture les sites octaédriques et M^{3+} est un métal trivalent. Cobalt qui occupe également les sites tétraédriques et octaédriques [19]

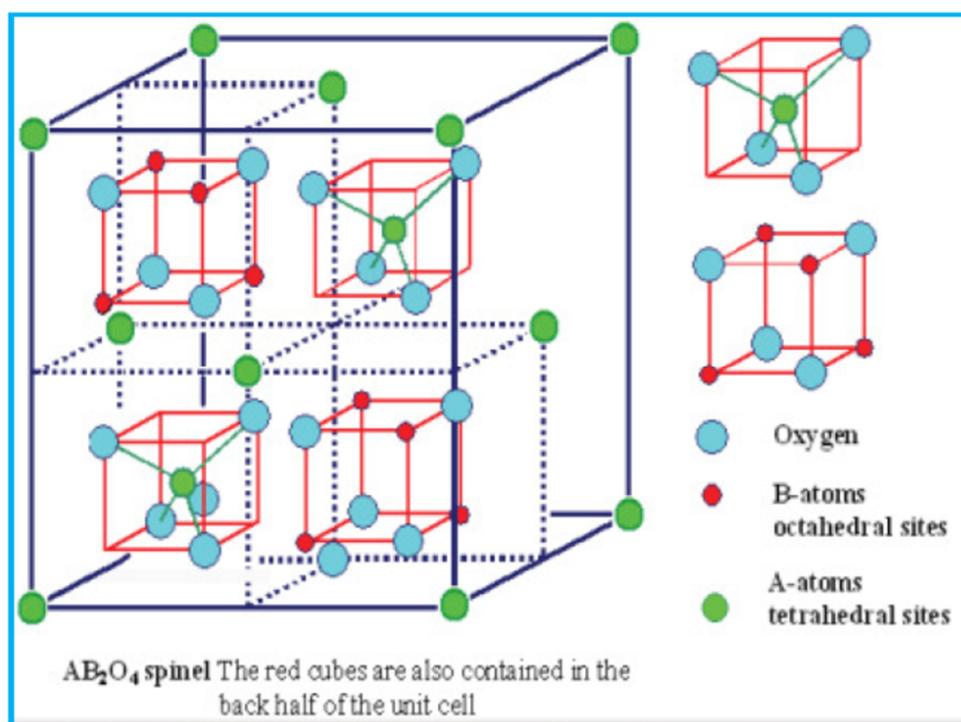


Figure I.5 : Structure cristallines de spinelle inverse [20].

I.4.1.c Spinelle intermédiaire:

Les structures spinelles intermédiaires sont des spinelles aléatoires. Les cations divalents et trivalents sont répartis de manière aléatoire sur des sites tétraédriques et octaédriques. Les structures aléatoires se situent entre le spinelle normal et le spinelle aléatoire. Il y a un nombre inégal de cations sur les sites octaédriques. [15].

Type	Formula générale
Normal	$(A^{2+})_1[B^{3+}_2]O_4$
Inverse	$(B^{3+})_1[A^{2+}_1 B^{3+}_1]O_4$
Mixte	$(A^{2+}_{1-x} B^{3+}_x)[A^{2+}_x B^{3+}_{2-x}]O_4$

Tableau I.4 : Différents types de spinelle [21].

1.4.2. La structure du CoO

Le CoO (**monoxyde de cobalt**) est le plus simple des oxydes de cobalt. Il présente deux structures cristallines. La plus connue est la structure cristalline cubique de type NaCl

avec le groupe d'espace Fm-3m à 300K. La structure comporte un ion Co^{+2} coordonné octaédrique [22]. Le paramètre de maille de cette structure de CoO est de 4.260 Å. Sous la température de Néel de 291K, CoO présente une structure cristalline monoclinique antiferromagnétique de type C 1 2/m 1[23]. Les structures sont illustrées dans la Figure (I.4) .

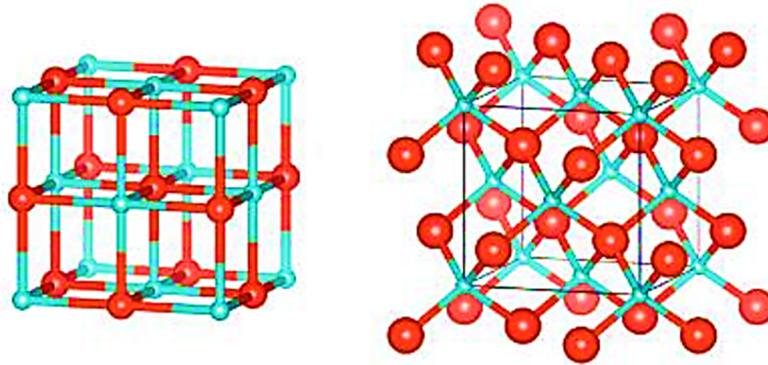


Figure I. 6. Cellule de CoO. Les atomes de cobalt (en bleu) et les atomes d'oxygène (en rouge), (a) structure cubique (b) structure monoclinique [24].

I.4.3. La structure du Co_2O_3

L'oxyde de cobalt (III) (Co_2O_3) est une source de cobalt hautement insoluble et stable sur le plan thermique, ce type d'oxyde est très métastable. La vérification claire de son existence dans l'état solide n'a pas encore été réalisée [25]. L'oxyde cobaltique (Co_2O_3) pourrait se former lorsque des composés de cobalt à basse température en présence d'un excès d'air. Certains auteurs ont rapporté que le Co_2O_3 n'existe que sous forme hydratée Le Co_2O_3 peut être complètement converti en Co_3O_4 à une température >538 K. Co_2O_3 absorbe de l'oxygène en quantité suffisante et se transforme en un oxyde plus élevé Co_3O_4 , sans modification de la structure [26]. Le Co_2O_3 peut adopter différentes structures cristallines en fonction des conditions de préparation et des paramètres de cristallisation. Deux structures couramment observées sont :

- Structure de corindon ($\alpha\text{-Co}_2\text{O}_3$):

Structure hexagonale compacte (HCP), Les atomes de cobalt occupent les sites octaédriques et les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques dans un arrangement régulier. Avec des paramètres de maille $a=4.640$ Å et $c=5.750$ Å.

- Structure de bixbyite ($\beta\text{-Co}_2\text{O}_3$):

Structure cubique à faces centrées (FCC), Les atomes de cobalt et d'oxygène occupent des positions tétraédriques alternées dans un arrangement cubique [27].

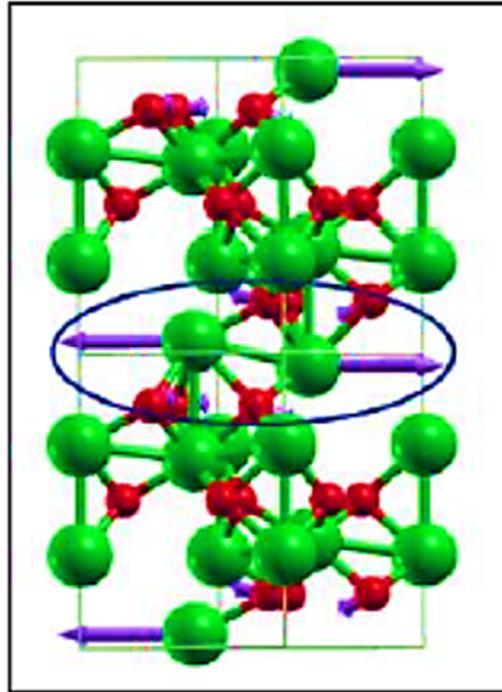


Figure I. 7. Structure cristalline instable et détendue de Co_2O_3 . Les atomes de Co (en vert) et les atomes d'oxygène (en rouge) [27]

I.4.4. La structure du Co_3O_4

Co_3O_4 (tricobalt tetraoxide) est un semi-conducteur magnétique de type p et appartient au groupe de cristaux ayant une structure cristalline de spinelle normale avec la formule AB_2O_4 . Dans la phase cubique, A et B représentent les sites tétraédriques occupés par les ions Co^{+2} ($S=3/2$) et les sites octaédriques occupés par les ions Co^{+3} ($S=0$), respectivement [28]. Co_3O_4 adopte une structure cubique de type spinelle, avec un groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ et présente un paramètre de maille optimisée de $a_0=8.16\text{\AA}$, en accord avec l'observation expérimentale de $8,08\text{\AA}$ [29]. La structure du spinelle Co_3O_4 est composée d'octaèdres Co^{+3} et de tétraèdres Co^{+2} , comme illustré dans la Figure (I.6). Dans une cellule, il y a 32 O^{2-} , 8 Co^{+2} et 16 Co^{+3} .

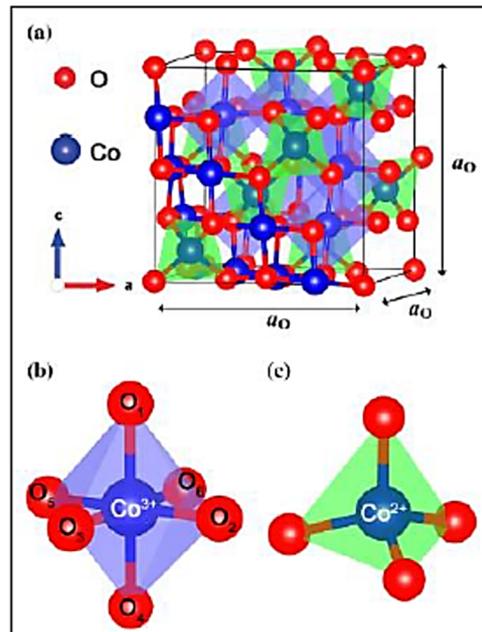


Figure I. 8. Schéma Vues la structure atomique détendue du composé Co_3O_4 (a), de l'octaèdre Co^{+3}O_6 (b) et du tétraèdre Co^{+2}O_4 (c) [30].

I.5. Propriétés électroniques

I.5.1. Structure de bande d'énergie

Les courbes de cette figure (I.9) permettent de la structure de bande électronique GGA-PBE et PBE+U selon diverses symétries les directions dans la zone Brillouin .PBE et PBE+U prédisent la bande de valence le maximum et le minimum de la bande de conduction se produisent au point de symétrie élevé X le long de la [100], ce qui entraîne une bande interdite minimale directe en X. L'approche GGA-PBE prédit avec succès que le Co_3O_4 est un semi-conducteur, mais la bande interdite minimale, 0,3 eV, est sévèrement sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale de 1,6 eV (obtenue à partir de mesures sur films et échantillons nanocristallins). La méthode PBE+U donne un minimum écart de 1,96eV, en accord satisfaisant avec l'expérience. Pour tester la sensibilité de l'écart à l'utilisation de deux valeurs U différentes pour Co^{2+} et Co^{3+} , Des calculs ont été effectués avec une seule valeur de U pour Co^{2+} et Co^{3+} . Un écart de 1,67, 2,02 et 2,16 eV a été trouvé en utilisant respectivement $U = 4,4, 5,9$ et $6,7$ eV. respectivement. La bande interdite avec la valeur moyenne $U = 5,9$ eV est donc très similaire à celle obtenu en utilisant deux valeurs différentes de U pour les ions Co^{2+} et Co^{3+} . . PBE et PBE+U les approches prédisent une dispersion plus grande près du minimum de la bande de

conduction qu'à la valence maximum de bande, et donc une masse effective plus petite pour les électrons que pour les états de trous [31].

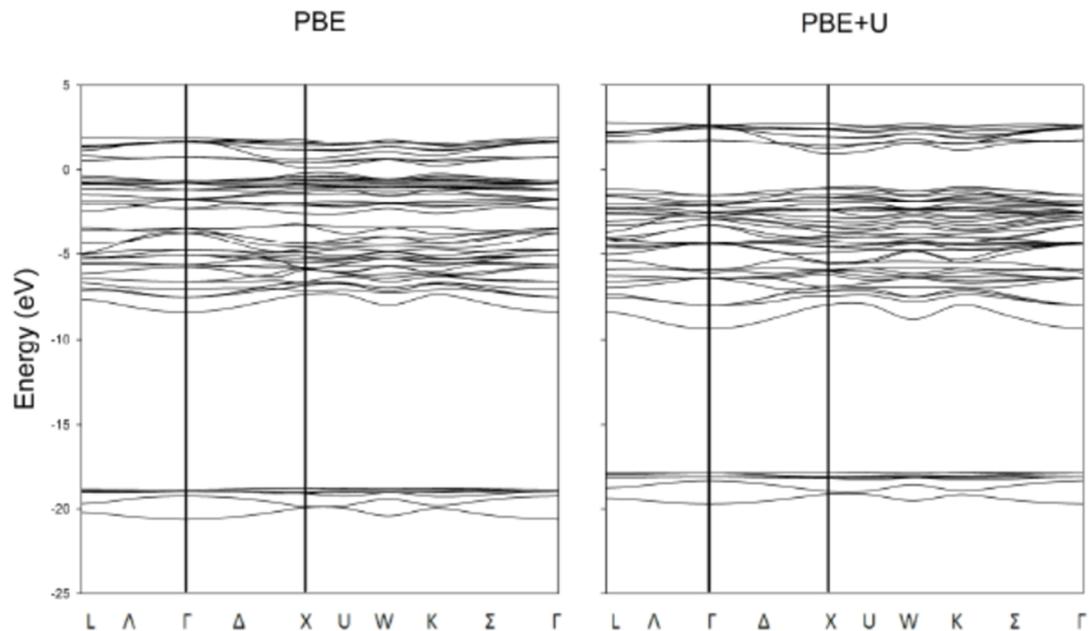


Figure I. 9 : Structure de bande du Co₃O₄ obtenue par approche PBE (à gauche) et PBE+U (à droite). Fermi l'énergie est mise à 0 [31].

I.5.2. Conductivité :

Les propriétés de conduction électrique dans Co₃O₄, comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polarons. Co₃O₄ est isolant à température ambiante [32]. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de **5, 1 * 10⁴ Ω.cm** ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stoechiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de **Co⁺³** + en **Co⁺²** en site octaédrique pour retrouver l'électroneutralité du composé ; une conduction par hopping est alors possible [33]. Sa conductivité à basse température est de type *p* et intrinsèque à haute température, avec un gap mesuré de 1.6 eV pour un film nano-cristallisé [34].

I.5.3. Gap optique

La largeur de la bande interdite est une propriété fondamentale des matériaux semi-conducteurs et des isolants. La relation entre le coefficient d'absorption (α) et l'énergie photonique incidente ($h\nu$) peut être déterminée en utilisant la relation de Tauc dans la région d'absorption élevée du semi-conducteur, comme suit [35] :

$$\alpha h\nu = \alpha_0 (h\nu - E_g)^n$$

Où : α_0 est la constante et parfois appelé le paramètre de bande de résidus et il est une constante d'énergie indépendante. E_g : Gap optique en eV. ($h\nu$) : l'énergie photonique .

Les valeurs de (n) pour les transitions directes autorisées, indirectes autorisées, directes interdites et indirectes interdites sont $n = 1/2, 2, 3/2$ et 3 , respectivement. Après le tracé de toutes les probabilités de puissance par rapport à l'énergie photonique ($h\nu$), il a été constaté que le tracé le plus approprié et adéquat est celui où $n = 1/2$. Par conséquent et selon l'argument de Tauc [36].

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g)$$

pour déterminer l'écart d'énergie optique E_g , on peut dessiner $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie photonique ($h\nu$) en utilisant des données obtenues à partir de spectres d'absorption optique et graphique [37]

I.5.4 Gap direct et Gap indirect :

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la figure I.4 font apparaître deux types de semi-conducteur. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en deux points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre, ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

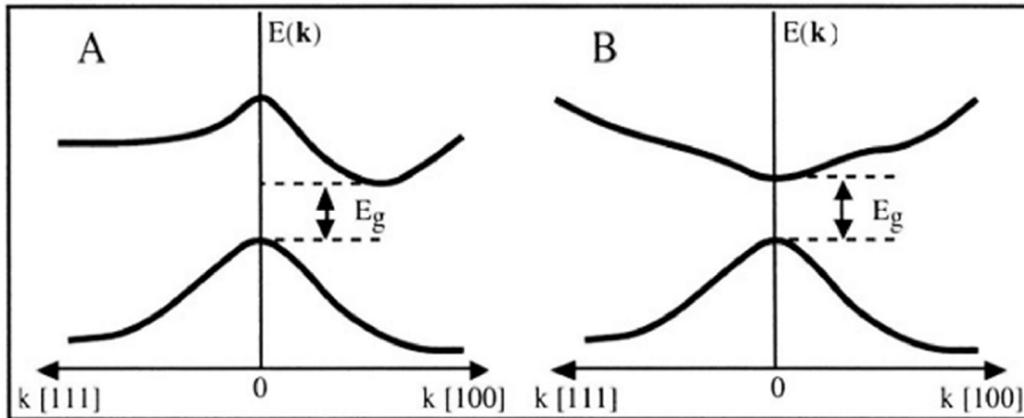


Figure I.10 : Structure de bande d'énergie du: A-gap indirect et B-gap direct [38]

I.5.5. Densité électronique

La figure (I.11) présente les densités d'états partielles (PDOS) GGA-PBE et PBE+U obtenues par projeter les états de Kohn-Sham sur des orbitales atomiques centrées sur les différents ions du cobalt et l'oxygène. Les résultats GGA-PBE montrent une division de la bande de valence en deux sous-bandes. La sous-bande aux énergies inférieures est dominée par les états O 2p, tandis que l'état supérieur provient principalement à partir des états $\text{Co}^{3+}d$, notamment à proximité du bord de la bande de valence. Dans la bande de valence supérieure, des contributions plus faibles des états oxygène et des états $\text{Co}^{2+}d$ sont également présentes, avec un pic Co^{2+} autour de $-2,5$ eV. Ces caractéristiques sont en accord qualitatif avec les résultats de photoémission expérience réalisée sur un film de Co_3O_4 épitaxié sur $\text{CoO}(100)$. Le fond de la bande de conduction montre les contributions des états Co^{2+} et $\text{Co}^{3+}d$, avec un poids similaire. Dans les résultats PBE+U, la bande passante de valence totale, $8,33$ eV, est similaire à celle donnée par GGAPBE, $8,20$ eV. Cependant, contrairement au cas PBE pur, il n'y a pas de division claire de la valence le groupe est présent. Les contributions des états O 2p, $\text{Co}^{3+}d$ et $\text{Co}^{2+}d$ dans le PDOS sont réparties avec des poids similaires dans toute la bande de valence, indiquant une hybridation plus forte avec en ce qui concerne le cas PBE. Cela peut être attribué à une stabilisation des orbitales d du cobalt par rapport à les états O 2p et 2s.

La bande interdite est beaucoup plus large que dans GGA-PBE, et au bas de la Dans la bande de conduction, la plus grande contribution provient des états $\text{Co}^{3+}d$ [31].

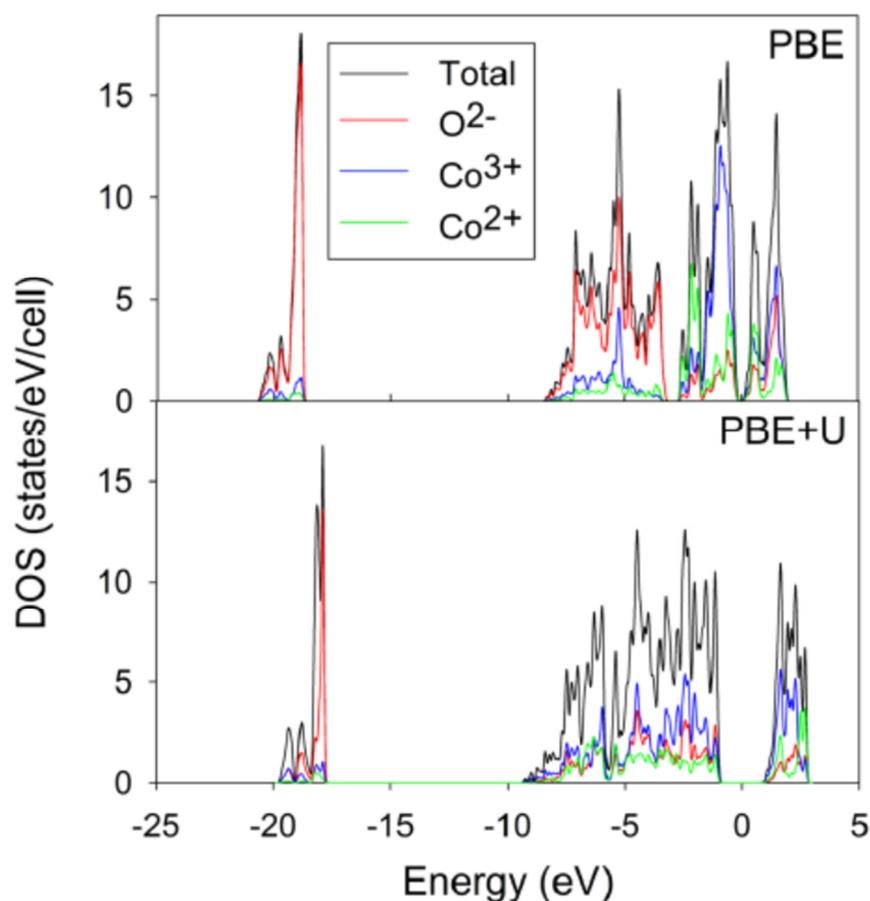


Figure I. 11. Densité d'états totale et projetée à partir des calculs PBE (en haut) et PBE+U (en bas). L'énergie de Fermi est fixée à 0 [31].

I.6. Application l'oxyde de cobalt

I.6.1. Catalyseurs

L'oxyde de cobalt est utilisé comme catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques. Il est notamment utilisé comme un catalyseur pour les procédés d'hydrocraquage des carburants bruts [26], le catalyseur dans les réactions de réduction de l'oxygène [39] et d'évolution de l'oxygène [40].

I.6.2. Microélectronique

Ce type d'application a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur [41].

Références bibliographiques

- [1] M. Halka & B. Nodstrom, «Transition Metals». 2nd Edition, *Copyright*, 2019.
- [2] D. Nicholls, « The chemistry of iron, cobalt and nickel: Comprehensive Inorganic Chemistry », Pergamon Press, 1973.
- [3] A.-S. Audion, C. Hocquard, J.-F. Labbé et J.-J. Dupuy, Panorama 2013 du marché du cobalt
- [4] A. G. Blackman, « Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry Based in part on the article Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry by David A. Buckingham», *First Edition. Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006.
- [5] M. Molina Ruiz, « Growth and characterization of CoO ultra-thin films », Final project, Universitat Autònoma de Barcelona, 2011.
- [6] M. Cataldi, « Cobalt », in *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*, Elsevier, 2010, p. 1-26. doi: 10.1016/B978-008055232-3.63511-1.
- [7] O. Pourret & M.-P. Faucon, « Cobalt », *Encyclopedia of Earth Sciences*, Springer International Publishing, 2016, p. 1-3. doi: 10.1007/978-3-319-39193-9_271-1.
- [8] M. Cataldi, « Cobalt », in *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*, Elsevier, 2010, p. 1-26. doi: 10.1016/B978-008055232-3.63511-1.
- [9] A. Jain & S. R. Agnew, « Modeling the temperature dependent effect of twinning on the behavior of magnesium alloy AZ31B sheet », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 462, no 1-2, p. 29-36, juill. 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.03.160.
- [10] Y. Deng, Y. Zhang, L. Peng, X. Jing, & H. Chen, « Synthesis of Cubic Phase-Co Microspheres by Mechanical Solid-State Reaction-Thermal Decomposition and Research on Its Growth Kinetics », *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, p. 1-10, 2016, doi: 10.1155/2016/9564394.
- [11] T. Mahjabin, « Structural, optical and electrical properties of cobalt doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis », Thesis, Univ-Engineering Technology-Bangladesh, (2011).
- [12] M. Tinouche, « Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt », Mémoire de Master, Univ- Ferhat Abbas-Sétif, (2010)
- [13] G. Godillot, « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs », Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [14] J. Bran, « Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnéto-résistives », Thèse de Doctorat, Univ-Rouen, (2012)

- [15] A. S. Bhatt, D. K. Bhat, C. Tai, & M. S. Santosh, « Microwave-assisted synthesis and magnetic studies of cobalt oxide nanoparticles », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, no 3, p. 347-350, févr. 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.003.
- [16] Kh. Habchi, « Effect of substrate temperature on the properties of Co₃O₄ thin films elaborated by spray pneumatic », Mémoire de Master, Univ-Med Khider –Biskra, (2017).
- [17] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. **122**, pp. 6263-6267, (2000).
- [18] M. G. Naseri, E. B. Saion, H. A. Ahangar, A. H. Shaari, M. Hashim, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2010, p. 75, (2010)
- [19] I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. M. Doroodmand, R. Safi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. **324**, pp. 1854-1861, (2012).
- [20] R. Yadav, « study of some binary and ternary spinel type oxide electrodes for electrocatalysis of oxygen evolution in alkaline solution », PhD Thesis, University of Lucknow, (2015).
- [21] N. kouibri, “contribution l'étude de couches minces d'oxydes transparents à base de zinc et cobalt par spray pneumatique”, thèse de Doctorat, Université –Med khider- Biskra, (2019).
- [22] S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, & M. A. Langell, « Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(100), Co₃O₄(110) and Co₃O₄(111) with oxygen and water », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 281, no 1-2, p. 49-58, févr. 2008, doi: 10.1016/j.molcata.2007.08.023.
- [23] S. Saito, K. Nakahigashi, & Y. Shimomura, « X-Ray Diffraction Study on CoO », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 21, no 5, p. 850-860, 1966, doi: 10.1143/JPSJ.21.850.
- [24] T. Iivonen, « Atomic Layer Deposition of Cobalt Oxide and Copper Oxide Thin Films », PhD Thesis, Finland, 2020.
- [25] H. Med. Garad, « L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Français, 2012.
- [26] V. R. Shinde, S. B. Mahadik, T. P. Gujar, & C. D. Lokhande, « Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis », *Applied Surface Science*, vol. 252, no 20, p. 7487-7492, août 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.09.004.
- [27] P. N. Shanbhag, R. K. Biswas, S. K. Pati, A. Sundaresan, & C. N. R. Rao, « Elusive Co₂O₃ : A Combined Experimental and Theoretical Study », *ACS Omega*, vol. 5, no 45, p. 29009-29016, nov. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c03397.

- [28] Z. Seidov, M. Açıkgöz, S. Kazan, & F. Mikailzade, « Magnetic properties of Co₃O₄ polycrystal powder », *Ceramics International*, vol. 42, no 11, p. 12928-12931, août 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.05.063.
- [29] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, ..., & H.-M. Cheng « Graphene Anchored with Co₃O₄ Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance », *ACS Nano*, vol. 4, no 6, p. 3187-3194, juin 2010, doi: 10.1021/nn100740x.
- [30] M.-S. Wu, B. Xu, & C.-Y. Ouyang, « Manipulation of spin-flip in Co₃O₄: a first principles study », *J Mater Sci*, vol. 51, no 9, p. 4691-4696, mai 2016, doi: 10.1007/s10853-016-9786-x.
- [31] Jia Chen¹, Xifan Wu², Annabella Selloni¹, «Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure» Science, Temple University, Philadelphia, PA 19122, USA
- [32] A. Bejaoui, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre(II), (CuO) optimisation et modilisation en vue de la détectin de gaz », Thèse de Doctorat, Univ-Carthage INSAT , (2013).
- [33] D.Vogel, P. Krüger and J. Pollmann, *Physical Review B*, 52 (1995) 14316.
- [34] Bhawana, « Preparation and characterization of Cobalt Oxide thin films, Master of technology », Indian institute of technology Roorkee, (2006).
- [35] A. A. Yadav & E. U. Masumdar, « Preparation and characterization of indium doped CdS_{0.2}Se_{0.8} thin films by spray pyrolysis », *Materials Research Bulletin*, vol. 45, no 10, p. 1455-1459, oct. 2010, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.06.034.
- [36] N. Benaissa, , H. Bentour, , T. Garmim, , Z. El Jouad, , A. Louardi, , B. Hartiti, & A. Benyoussef, « Experimental and DFT TB-mBJ calculations studies of structural, morphological, electronic, optical and electrical properties of copper oxide thin films », *Optical Materials*, vol. 136, p. 113433, févr. 2023, doi: 10.1016/j.optmat.2023.113433.
- [37] J. Melsheimer & D. Ziegler, « Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide », *Thin Solid Films*, vol. 129, no 1-2, p. 35-47, juill. 1985, doi: 10.1016/0040-6090(85)90092-6.
- [38] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* B14, 556 (1976).
- [39] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhoo, J. Wang, T. Regier & H. Dai , « Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction », *Nature materials*, Vol.10, p. 780-786, 2011.

[40] J. A. Koza, Z. He, A. S. Miller, & J. A. Switzer, « Electrodeposition of Crystalline Co₃O₄ A Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction », *Chem. Mater.*, vol. 24, no 18, p. 3567-3573, sept. 2012, doi: 10.1021/cm3012205.

[41] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister, Université mentouri Constantine, (2009).

Chapitre II

Etude des propriétés par calcul DFT

II.1. Introduction :

La connaissance des propriétés physiques (structurales, mécaniques, électroniques et optiques) d'un matériau à l'échelle microscopique est de fait soit expérimentalement soit théoriquement. Parmi les théories on a la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), elle constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs théoriques, l'idée principale de la DFT est que les valeurs moyennes des observables, telles que l'énergie, sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamentale des systèmes.

La DFT permet de résoudre l'équation de Schrödinger [1] pour des systèmes plus grands, car elle contient des méthodes de calcul dans lesquelles des approximations sont utilisées. Parmi ces méthodes de calcul, les méthodes dites ab-initio [2].

La DFT a été créée par Hohenberg et Kohn en 1964 [3] et améliorée par Kohn et Sham en 1965 [4].

II.2. Les calculs ab- initio en physique

Les simulations numériques ont acquis une place de choix en physique et notamment science de matériaux. Elles peuvent seconder ou même se substituer aux expériences. Deux types d'approches principales sont utilisées pour les simulations numériques : L'approche semi-empirique et les calculs ab- initio ou du premier principe. Les deux approches ont pour but de modéliser les interactions inter-atomiques. L'approche semiempirique est basée sur des paramètres ajustables et de ce fait n'est pas transférable d'un système à un autre. L'autre approche consiste à décrire un système donné à partir de la description quantique des lois d'interactions entre les noyaux atomiques (les ions) et les électrons [5]. Cette approche quantique est qualifiée du premier principe car elle ne requiert pas à priori la connaissance expérimentale du système considéré et est donc transférable à n'importe quel système. La force des calculs ab initio est de pouvoir étudier des matériaux placés dans des conditions de pression et de température difficilement accessible à l'expérience. D'autre part, la combinaison des calculs ab initio et des expériences ouvre des nouvelles perspectives en constituant une nouvelle voie de recherche. Ainsi les calculs peuvent aider à l'interprétation des données dont la qualité est altérée par les conditions expérimentales ou lorsque les techniques sont limitées à cause de l'environnement en conditions extrêmes.

La montée en puissance des ressources informatiques a permis de franchir un nouveau cap dans les simulations ab initio : la prédiction de nouveaux matériaux qui n'ont encore jamais été observées dans la nature et l'étude de leurs propriétés physiques.

Les calculs ab initio utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique, décrites dans la partie suivante. Ces formalismes reposent en effet, sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas.

II.3. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux).

L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [5]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

Ψ : Fonction d'onde (Fonction propre).

E : Energie totale du système.

H : L'opérateur Hamiltonien donné par la relation suivante [1]:

Pour un système de N_e électrons et N_n noyaux atomiques, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{II. 2})$$

Avec :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 : \text{Terme d'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_i \nabla_{\vec{R}_i}^2 : \text{Energie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Terme d'interaction électron-électron,}$$

$$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Terme d'interaction électrons-noyaux.}$$

$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$: Terme d'interaction noyaux- noyaux.

L'Hamiltonien du système donné par la relation (II. 3) devient :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_i \nabla_{\vec{R}_i}^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 3})$$

Avec

∇_i : Opérateur gradient de la particule i.

\vec{r}_i : La position des électrons

\vec{R}_j : La position des noyaux

$Z_i Z_j$: Les nombres atomiques des noyaux (i) et (j) respectivement.

e : La charge de l'électron.

m : La masse de l'électron.

M : La masse du noyau.

ϵ_0 : La constante de permittivité du vide.

II.3.1. Approximation Born-Oppenheimer (1927):

Nommée Born-Oppenheimer (1927) ou adiabatique [6], elle est connue comme étant la première approximation proposée pour résoudre le problème de l'équation(II.1), basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, par conséquent les électrons sont beaucoup plus rapides, ceci va permettre la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux de telle sorte qu'à chaque instant les noyaux semblent fixés pour les électrons.

L'équation de Schrödinger à n électrons et à N noyaux peut ainsi être divisée en une partie nucléaire et une partie électronique.

L'énergie cinétique T_n des noyaux est négligée et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante [7]. L'hamiltonien qui en découle peut ainsi être défini de la manière suivante :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{e-n} \quad (\text{II. 4})$$

La résolution par **Born-Oppenheimer** passe par les étapes suivantes:

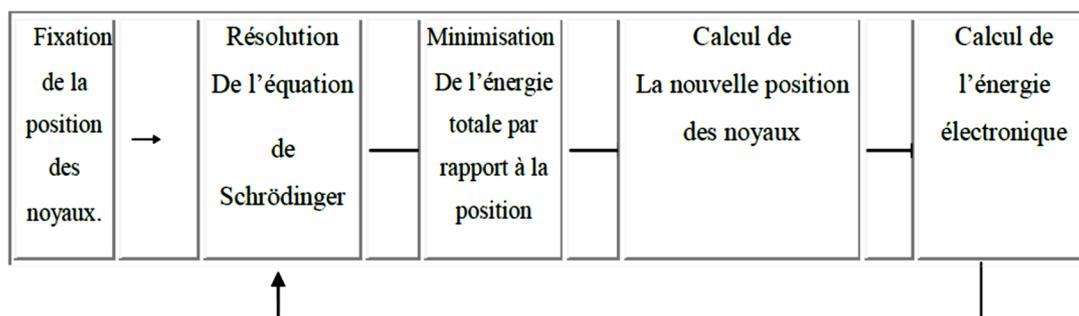


Figure II.1. Mise en œuvre d'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer

II.3.2. Approximation de Hartee-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1; x_2) = -\Psi(x_2; x_1) \quad (\text{II. 5})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [8].

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par *Fock* [9], *Slater* est connue par la méthode de Hartree Fock [10]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [11]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [11], c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [12] :

$$\Psi^2(x_1; x_2; \dots \dots x_N) = |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \dots \varphi_N(x_N)| \quad (\text{II. 6})$$

$$\Psi^2(x_1; x_2; \dots \dots x_N) = -\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_1) & \varphi_k(x_1) \\ \varphi_i(x_2) & \varphi_j(x_2) & \varphi_k(x_2) \\ \varphi_i(x_N) & \varphi_j(x_N) & \varphi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 7})$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\Psi^2(x_1; x_2; \dots \dots x_N) = -\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (1)^{p_q} p_q \{ \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \dots \dots \varphi_N(x_N) \}$$

Où p_q est un opérateur de permutation, p_q est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation

II.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [13,14,15] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [13,14]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

II.4.1.La Densité électronique

Les électrons sont définis comme étant des particules indiscernables et indissociables. Au tour de cette réalité, un électron ne peut être localisé au tant que une particule individuelle. Chaque particule possède la probabilité de présence dans un élément de volume.

II.4.2.Définition de la densité électronique

La densité électronique $\rho(r)$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d(r)$. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [13, 14,15]:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |(\Psi(\vec{x}_1 \dots \dots \vec{x}_N))|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \dots \dots dr_N \quad (\text{II. 8})$$

II.4.3. Les propriétés de la densité électronique

La densité $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} &= N \end{aligned} \quad (\text{II. 8})$$

C'est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Sur chaque position atomique, le gradient présente une discontinuité

$$\lim_{r_i, a \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II. 9})$$

$\bar{\rho}(\vec{r})$ Représente la moyenne sphérique de $\rho(\vec{r})$

II.5. théorèmes de Hohenberg-Kohn et Kohn-Shnrtram

II.5.1. théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964). Les théorèmes de Hohenberg-Kohn concernent tout système constitué d'électrons se déplaçant sous l'influence d'un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème1 : Hohenberg et Kohn ont proposé leur premier théorème, qui souligne que l'énergie de l'état fondamental dépend uniquement de la densité électronique, ce qui signifie qu'il s'agit d'une fonction de densité électronique. L'énergie de l'état fondamental d'un système peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 10})$$

Où :

$\rho(\vec{r})$: la densité électronique

$F[\rho(\vec{r})]$: une fonctionnelle de ρ , indépendante de V_{ext} (universelle)

$\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$: représente l'interaction noyaux-électrons.

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F[\rho(\vec{r})]$ est composée en deux termes :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 11})$$

Telle que :

$T[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique

$V_{ee}[\rho(\vec{r})]$: L'interaction électron-électron.

Théorème2 : Leur deuxième théorème a prouvé qu'en minimisant l'énergie du système en fonction de la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue.

$$E_0 = \min E [\rho(\vec{r})] \quad (\text{II .12})$$

II.5.2.L'équation de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [16] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie potentiel et l'énergie cinétique pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham(K.S) [\vec{r}] qui exprimée par l'expression suivante :

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II .13})$$

Avec $V_{\text{Hartree}}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II .14})$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II .15})$$

Dans cette expression (II.16) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme défini par :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{\text{fond}}[\rho] \quad (\text{II .16})$$

Où : $E_{xc}[\rho]$ Est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, l'équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) est résolue utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à Ne états Ψ_i :

$$H_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}\Psi_i(\vec{r}) \right) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II .17})$$

On donne l'expression de la densité électronique en fonction des Ne fonctions d'onde.

C'est la troisième équation de Schrödinger

$$\rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II .18})$$

II.5.3.Solution de l'équation de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équations de la forme suivante [17] :

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II .19})$$

Les orbitales des (K-S) sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{i,j} \varphi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II .20})$$

$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r})$ sont les fonctions de base.

$C_{i,j}$: les coefficients de développement

Les solutions des équations (**K-S**) reviennent à déterminer les coefficients $C_{i,j}$ pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites. L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \varphi\varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II .21})$$

Où :

$$H_{i,j} = \int dv \varphi_i H \varphi_j \quad (\text{II .22})$$

$$S_{i,j} = \int dv \varphi_i \varphi_j \quad (\text{II .23})$$

H : représente la matrice Hamiltonienne.

S : la matrice de recouvrement.

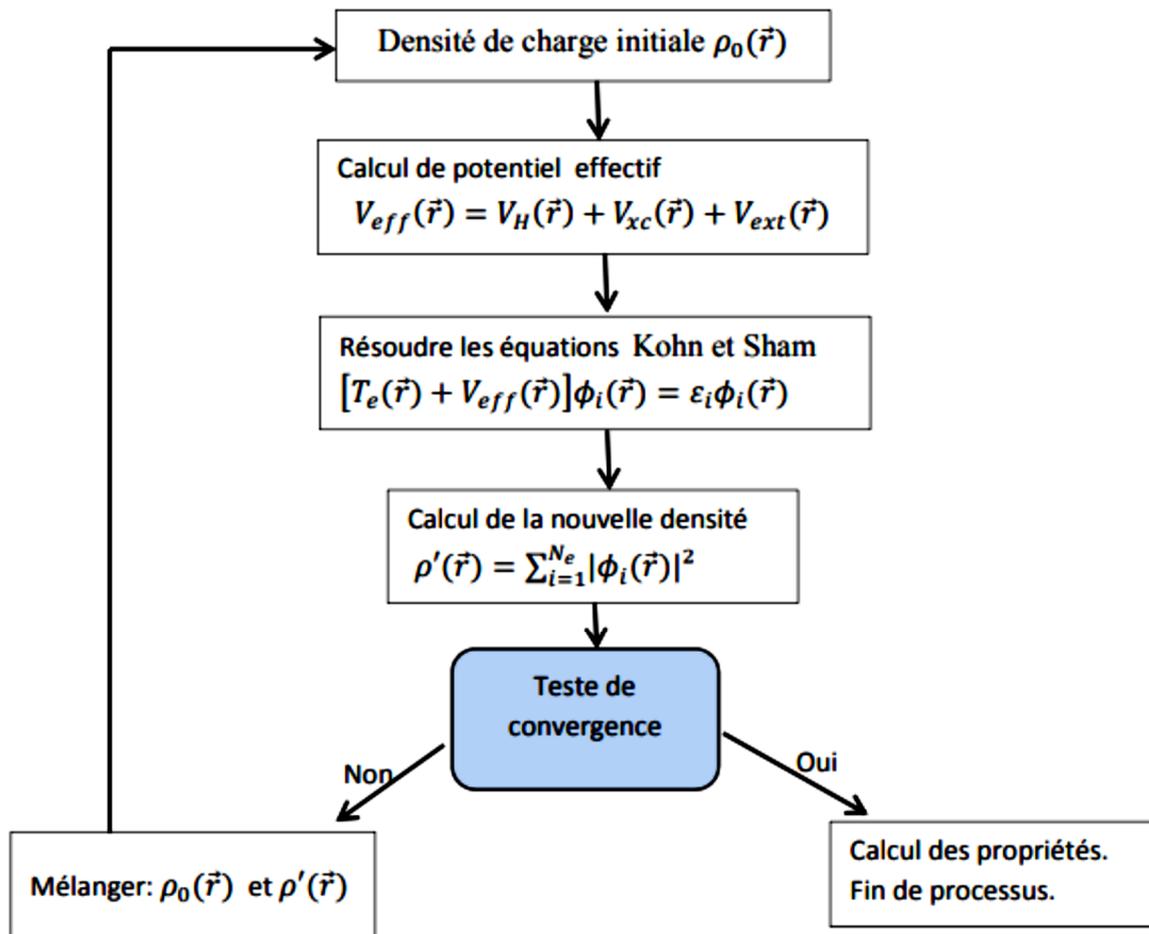


Figure II.2 – Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

II.6. Différent type de fonctionnelles:

L'un des problèmes les plus connus rencontrés par la méthode DFT est que le potentiel d'échange-corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange corrélation.

Diverses approximations de cette énergie sont disponibles. Nous présentons par la suite : l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) de plus l'approximation Becke et Johnson modifié (mBJ).

II.6.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de densité locale [17, 18] est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie et de corrélation. Celle-ci est d'écrite comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (II.24)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons .

Kohn et Sham ont aussi permis, pour les systèmes magnétique, la polarisation de spin par l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) où l'énergie d'échange et corrélation ε_{xc} Devient une fonctionnelle des deux densité spin haut et bas.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \downarrow, \rho(\vec{r}) \uparrow] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (II.25)$$

L'énergie ε_{xc} peut être décomposée en contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (II.26)$$

II.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA):

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c. à. d tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [19]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (II.27)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

II.6.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Les approximations de la fonctionnelles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA) sont le choix standard pour l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc} = E_x + E_c$ pour effectuer des calculs sur des solides périodiques avec la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité [20] de Kohn-Sham, dont les équations sont :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff,\sigma}^{ks}\right)\Psi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,\sigma}\Psi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II .28})$$

$\Psi_{i,\sigma}(\vec{r})$: sont les fonctions d'onde à un électron.

$V_{eff,\sigma}^{ks}$: est le potentiel effectif de kohn et sham qui égale la somme de trois termes :

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (\text{II .29})$$

V_{ext} , V_H , $V_{xc,\sigma}$ sont le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange - corrélation (xc), respectivement. Dans ce cas, le dernier terme ($V_{xc,\sigma}$) doit être approximé tandis que les deux autres termes sont calculés avec précision.

Les approximations populaires pour l'énergie d'échange-corrélation sont les LDA et GGA. Bien que la méthode de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité soit une méthode rapide et fiable pour calculer la structure électronique, les propriétés de l'état excité comme la bande interdite sont fortement sous-estimées pour de nombreux semi-conducteurs et isolants. Récemment, Tran et Blaha [21] ont proposé un système alternatif pour améliorer le calcul de la bande interdite dans la DFT en modifiant le potentiel de Becke-Johnson qui est comme suit:

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(\vec{r}) = V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \quad (\text{II .30})$$

Où

$\rho_\sigma(\vec{r})$: est la densité des électrons,

$$\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\varphi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II .31})$$

$t_\sigma(\vec{r})$: est la densité de l'énergie cinétique,

$$t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \varphi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II .32})$$

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \quad (\text{II .33})$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [22] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

Le terme x_{σ} dans l'équation (II.27) a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(\vec{r})$, $\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\vec{r})$ et $t_{\sigma}(\vec{r})$; tandis que le terme $b_{\sigma}(\vec{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\vec{r}) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(\vec{r}) e^{x_{\sigma}(\vec{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II .34})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Tran et Blaha ont introduit un paramètre « c » pour modifier les pondérations relatives des deux termes du potentiel BJ et le potentiel modifié (TB-MBJ) :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\vec{r}) = C V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II .35})$$

II.7. Méthodes de l'onde plane augmentée linéarités

La méthode LAPW (lineared augmented plane wave) est une approche de structure électronique couramment utilisée pour les calculs fonctionnels de densité et est implémentée dans plusieurs codes informatiques largement utilisés, tels que WIEN2k, ELK, FLEUR et autres. Elle est généralement considérée comme l'approche la plus précise pour effectuer des calculs fonctionnels de densité. Cette présentation fournit une vue d'ensemble pratique du LAPW et des méthodes connexes basées sur les ondes planes augmentées. L'accent est mis sur les aspects de la méthodologie qui affectent les calculs dans la pratique. L'objectif est de fournir des informations utiles aux chercheurs effectuant des calculs LAPW en utilisant les codes existants.

II.7.1. La méthode APW

En 1937 *Slater* a développé la nouvelle méthode *APW* (Augmented Plane Wave) [23] pour décrire le potentiel cristallin. *Slater* a exposé une étape radiale par l'introduction de

l'approximation Muffin-tin. Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions (Figure II-3) :

- la région Muffin-Tin (MT), prise près du noyau atomique, définie par des sphères «Muffin-Tin» (MT) de rayon R_α . Où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de *Schrödinger* ».
- la région interstitielle (I) située entre les atomes, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

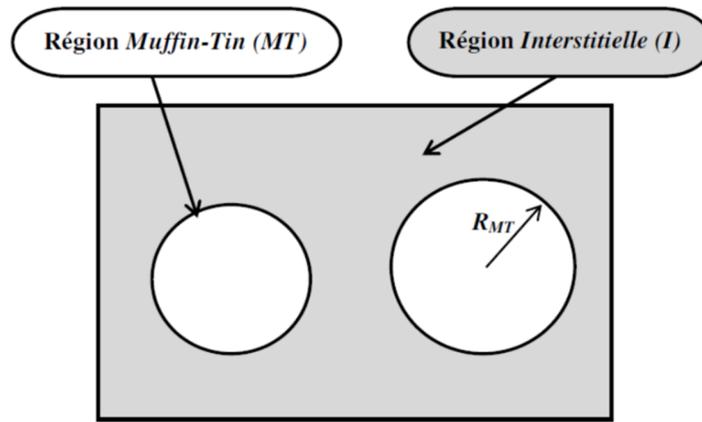


Figure II .3 : Représentation des régions Muffin-Tin «MT »

Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} , & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) , & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II .36})$$

R_α est le rayon de la sphère MT, Ω est le volume de la maille unitaire, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . G est le vecteur de l'espace réciproque. K est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ). r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère et $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II .37})$$

Avec E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel *Muffin-Tin*

Les fonctions radiales définies par cette équation (II.37) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même Hamiltonien qui disparaît sur la frontière de la sphère [24, 25]. Le chevauchement de ces derniers est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II .38})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions [26-27] en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* dans le cas d'un potentiel constant, cependant, les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin *MT*, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II .39})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère *MT*.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont appelés les coefficients variationnels dans la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*). En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.34). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère *MT*, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Pour défaire ce problème, plusieurs modifications à la

méthode *APW* ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* et par *Andersen* [28, 29].

II.7.2 Principe de la méthode

En 1975, Anderson [30] a proposé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) [31, 32]. Cette méthode était destinée pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* afin de trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Dans la méthode *LAPW*, les fonctions de base à l'intérieur des sphères *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode *APW* et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l \quad (\text{II .40})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère *MT*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPW*) de la méthode *FP-LAPW*

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II .41})$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, comme les coefficients A_{lm} pour la fonction radiale U_l .

Dans la méthode *LAPW*, les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode *APW*, par contre à l'intérieur des sphères, les fonctions sont des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté vibrationnelle. La fonction radiale peut être développée en fonction de sa dérivée au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II .42})$$

Où $0((E - E_l)^2)$: est l'erreur quadratique énergétique.

L'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie de bande, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement. Mais, malgré cet ordre d'erreur, les ondes planes augmentées linéairement (*LAPW*) forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de E_l , de traiter toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. En général, si $U_l = 0$ à la surface de la sphère, sa dérivée sera $\dot{U}_l \neq 0$. Par conséquent, le problème de la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *LAPW*.

Dans le but de généraliser la méthode *LAPW*, *Takeda* et *Kubler* ont proposé d'utiliser les N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour garantir la convergence demande un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard.

II.8 Code Wien2k

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwartz K., Sorintin P. et Trickey S.B. en 1990 [30,31]. La méthode *FP-LAPW* a été implémentée dans le code WIEN2k

Dans les années qui suivaient, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...). Nous avons utilisé la version WIEN2K (année 2011).

Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par C-SHELL SCRIPT. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

II.8.1 L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : Le programme Wien2k s'avère utile dans la détermination de la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.8.2 Le calcul SCF

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé, le processus SCF est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Le cycle SCF peut être invoqué par la commande run, LAPW qui comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : calcul le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_c et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} à partir de la densité.

LAPW1 : trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation.

LAPW2 : calcul l'énergie de Fermi et les densités de valence.

LCORE : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

MIXER : Mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, les densités d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

II.8.3 Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par

LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

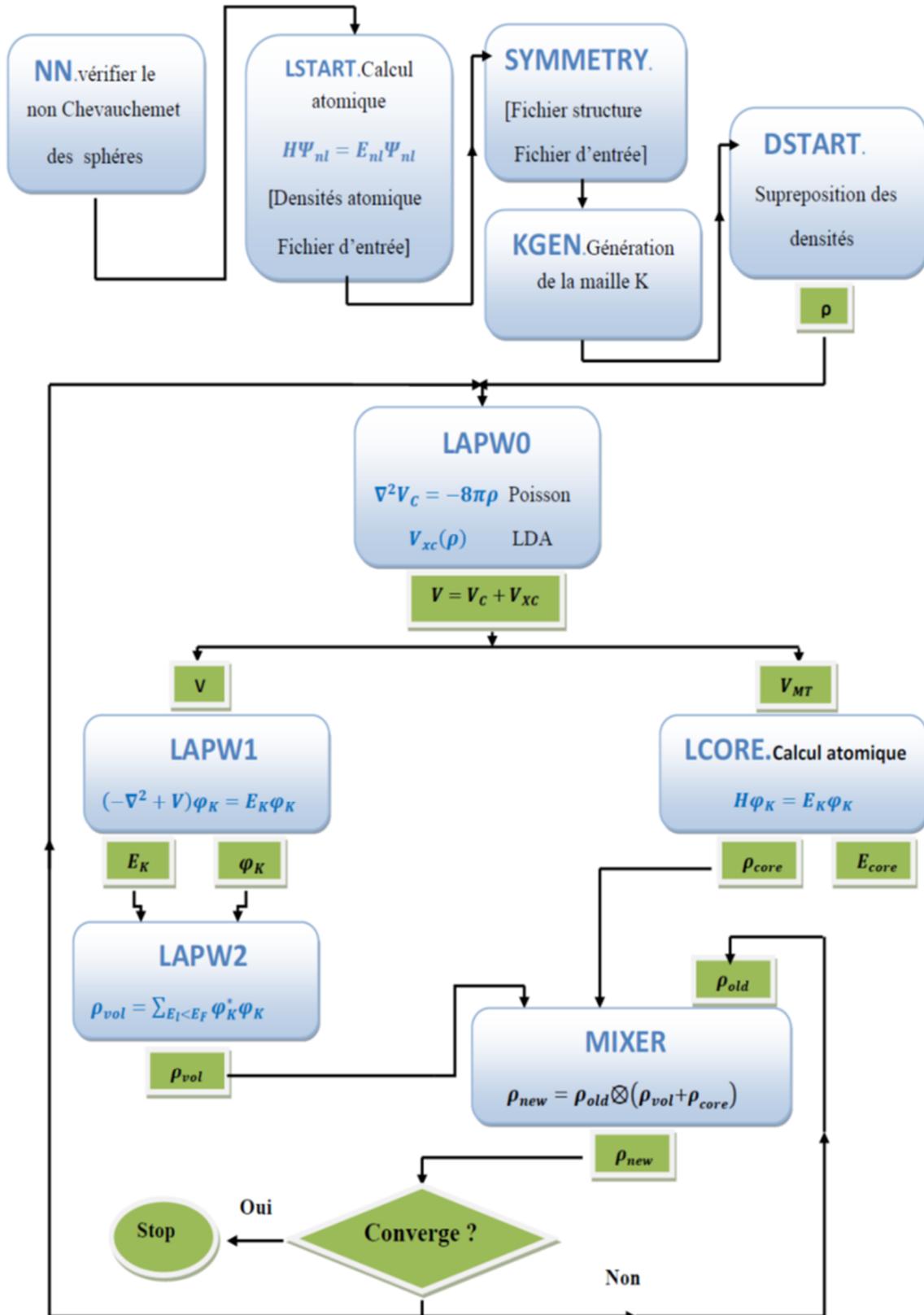


Figure II. 4: Wien2k organigramme

Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [2] P. A. Dirac, Proc. Soc (London) 123, (1929) 714.
- [3] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Methode », Benjamin, New York (1967).
- [4] E. Wimmer, H. Kramaur, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864 (1981).
- [5] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
- [6] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. 74(1927) 1
- [7] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [8] Walter Kohn, *Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals*, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [9] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [10] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [11] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods*, a step-by-step introduction, Instituut voor Kern- en Stralings fysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).
- [12]. X. Blase, *DFT- les fondements*, Ecole Semat (2000).
- [13] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the QuantumMany-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [14] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [15] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266
- [16] W. Kohn and L.J. Sham, —Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects|| Phys. Rev. A1133 (1965) 140.
- [17] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (1985), (Plenum, New York).
- [18] J.C Slater, Phys.Rev.81, 385 (1951).
- [19] J.A. White and D.M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. Pys .Rev. B. 50(70):4957, 1994.
- [20] Hohenberg P and Kohn W *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [21] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).

-
- [22] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [23] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060-3083 (1975).
- [24] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [25] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, 811 (1970).
- [26] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [27] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1985).
- [28] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [29] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975)
- [30] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662-665 (1979).
- [31] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [32] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, 661 (1979).

Chapitre III

Résultats et discussion

3. Propriétés structurales :

3.1. Optimisation de la structure des oxydes :

Pour obtenir les propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation est traité avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) [3]. Le calcul des paramètres structurales a été initialisé par le calcul de l'énergie totale E en fonction du volume de la maille élémentaire V autour du volume à l'équilibre V_0 , les résultats obtenus ont été ajustés selon l'équation d'état de Murnaghan [4], pour évaluer la constante de réseau à l'équilibre a , le volume de maille élémentaire à l'équilibre V_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , et de l'énergie totale E_0 à l'équilibre. Les figures III.1 et III.2 présentent la variation de l'énergie totale en fonction de volume de la maille élémentaire.

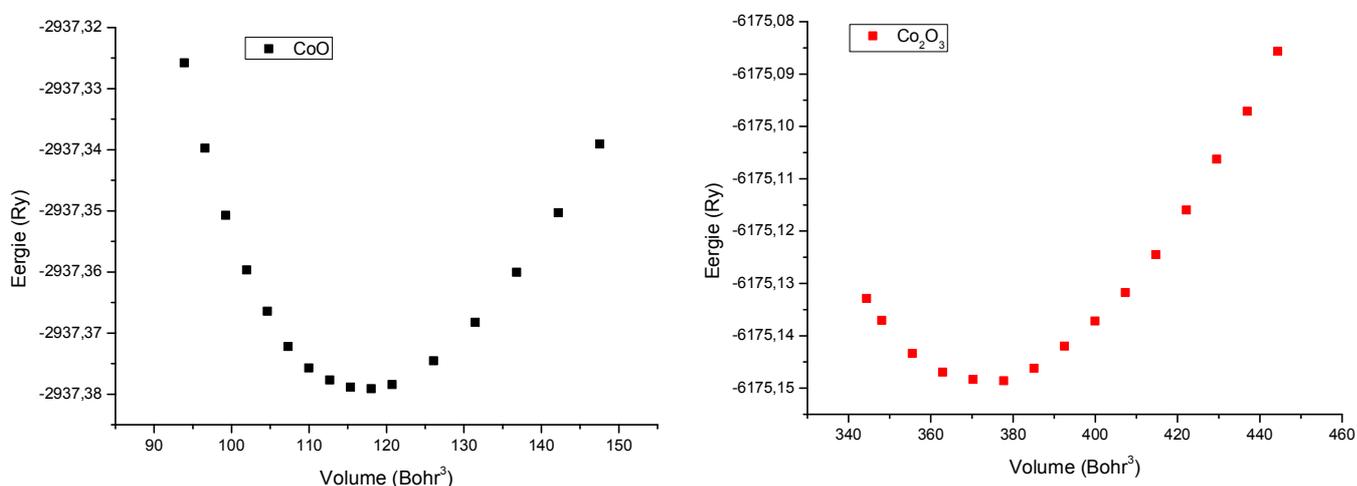


Figure III.1 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes CoO et Co₂O₃.

Pour l'oxyde Co₃O₄ nous avons constaté une difficulté pour optimiser la structure dans son état d'énergie minimale et ceci est dû au fait que ce composé est un mélange de cobalt avec des valences de +2 et +3. Il contient à la fois des ions Co²⁺ et Co³⁺, ce qui lui donne une structure spinelle avec des sites tétraédriques occupés par Co²⁺ et des sites octaédriques occupés par Co³⁺. Quant à l'oxygène, il conserve une valence de -2 (O²⁻). Pour cet oxyde nous avons opté pour le fichier CIF (Crystallographic Information File) de la structure à titre de comparaison. Ce format a été développé par l'International Union of Crystallography (IUCr) pour permettre la communication des données cristallographiques de manière uniforme [5].

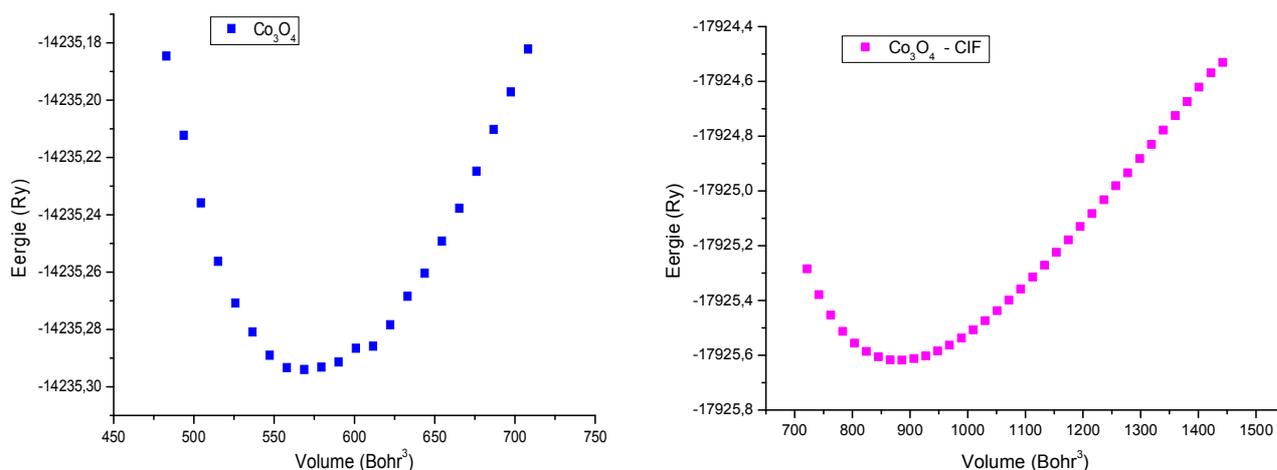


Figure III.2 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes Co_3O_4 et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CIF}$.

Le fichier CIF contient plusieurs types d'informations concernant une structure cristalline, notamment :

- **Paramètres de maille cristalline :** Ces données incluent les longueurs des axes (a , b , c) et les angles entre eux (α , β , γ), qui définissent la cellule unitaire.
- **Positions atomiques :** Les coordonnées des atomes dans la cellule unitaire sont données en termes de fractions des axes de la cellule unitaire.
- **Symétrie cristalline :** Le fichier CIF inclut des informations sur le groupe d'espace, c'est-à-dire la symétrie du réseau cristallin.
- **Données supplémentaires :** D'autres informations peuvent être ajoutées, comme les facteurs d'occupation des sites atomiques, les déplacements thermiques, et même des données expérimentales liées à la diffraction (si le fichier est issu de mesures expérimentales).

3.2 Paramètre

Le paramètre de la structure a été déterminé en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan [6]. Les valeurs obtenues pour l'état d'équilibre de chaque structure sont résumés dans le tableau III.1 ci-dessous. Ces paramètres de maille ont été utilisés dans le calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques de chaque structure. Les résultats obtenus par

GGA sont bon pour le monoxyde de cobalt avec un paramètre de maille de 4.109 Å en comparaison avec le paramètre expérimental de $a = 4.260$ Å.

Composés	Structure (littérature)	Paramètres dans notre travail (GGA)	
CoO	Rocksalt (NaCl-type) SG : Fm-3m (225) $a = 4.260$ Å (Exp.) [7]	a (Å)	4.109
		B(GPa)	227.56
		B'(GPa)	4.53
Co ₂ O ₃	Metastable (α -Corundum, β -Bixbyite) SG : Ia-3 (206) $a = 9.41$ Å (Exp.) [8]	a (Å)	3.402
		B(GPa)	126.73
		B'(GPa)	14.35
		C(Å)	10.647 (Hexagonal)
Co ₃ O ₄	Spinel SG : Fd-3m (227) $a = 8.08$ Å (Exp.) [9], $a = 8.16$ Å (Theo.) [10]	a (Å)	4.398
		B(GPa)	159.56
		B'(GPa)	4.8621
Co ₃ O ₄ (Cif)	Spinel SG : Fd-3m (227) $a = 8.08$ Å (Exp.) [11]	a (Å)	5.0746
		B(GPa)	229.38
		B'(GPa)	4.67

Pour les autres structures de Co₂O₃ et Co₃O₄, nous avons constaté que le calcul converge bien que le paramètre obtenu ne correspond pas à valeurs expérimentales renseignées dans le tableau ci-dessus. Dans la suite de notre travail, nous avons décidé de poursuivre l'étude des propriétés électroniques afin de comprendre ce constat.

4. Propriétés électroniques

4.1. Structure de bandes d'énergie

Les propriétés électroniques des matériaux sont liées à leurs structures électroniques, c'est-à-dire à la distribution des électrons dans les sous-couches s, p, d et f selon le matériau étudié, de part et d'autre du niveau de Fermi E_F . Nous avons utilisé l'approximation Tran et Blaha notée TB-mBJ (modified BeckeJohnson) [12]. L'approximation TB-mBJ fournit une meilleure estimation du gap énergétique comparé aux résultats expérimentaux [13]. Les calculs sont effectués aussi avec la correction spin-orbite potentiel en utilisant la version de DFT+U. Les figures IV.1 et IV.2 présentent les structures de bandes d'énergie pour les

oxydes CoO, Co₂O₃ et Co₃O₄ obtenus pour les calculs en considérant la polarisation du spin (up & down).

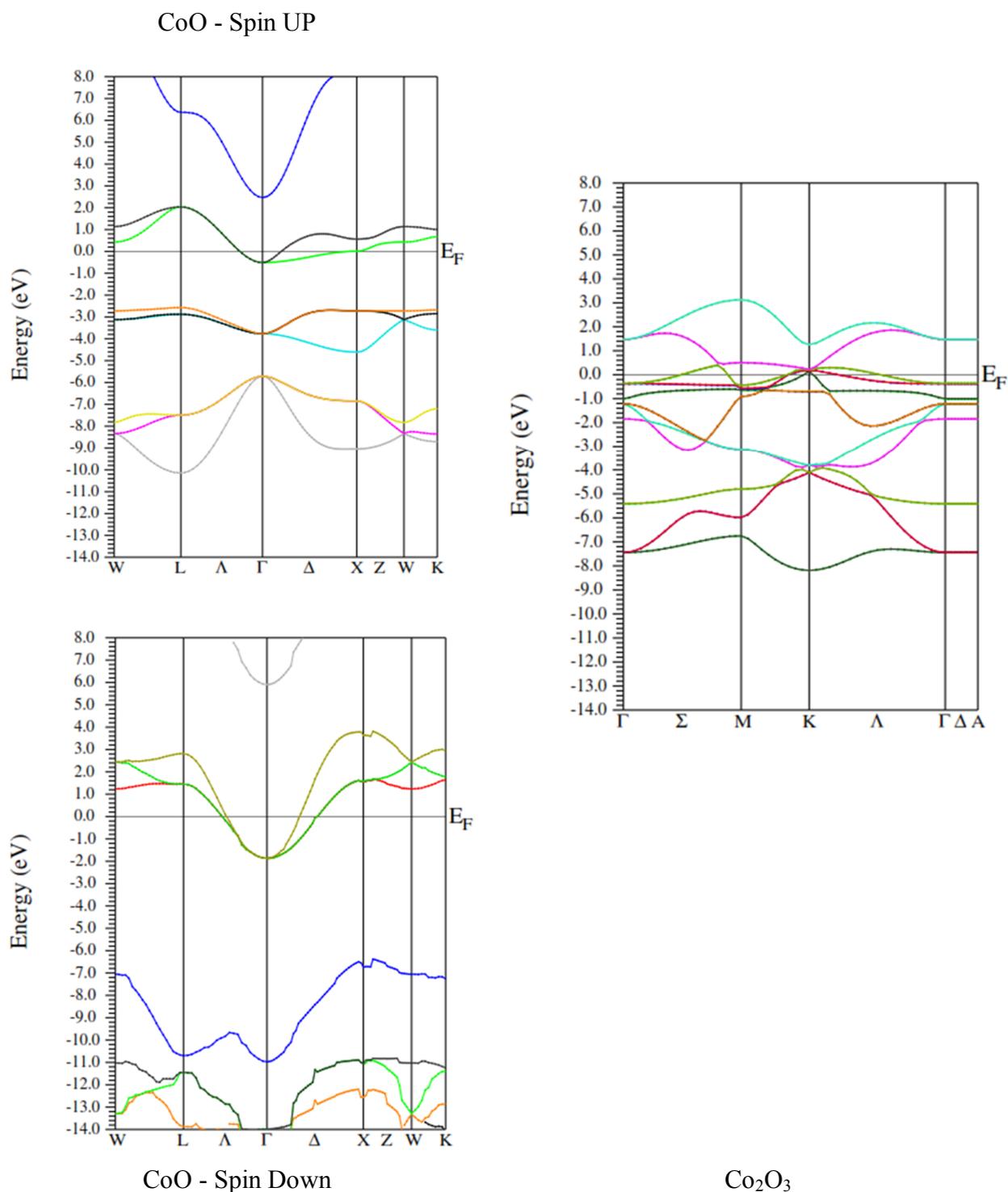


Figure III.3 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes CoO et Co₂O₃.

Selon notre calcul, les oxydes CoO et Co₂O₃ sont des métaux. Le calcul en considérant la polarisation du spin montre bien que le monoxyde de cobalt est un matériau magnétique. Nous remarquons que la structure de bandes change entre les deux polarisations up et down. Cependant, pour l'oxyde Co₂O₃ aucune différence notable n'est observée.

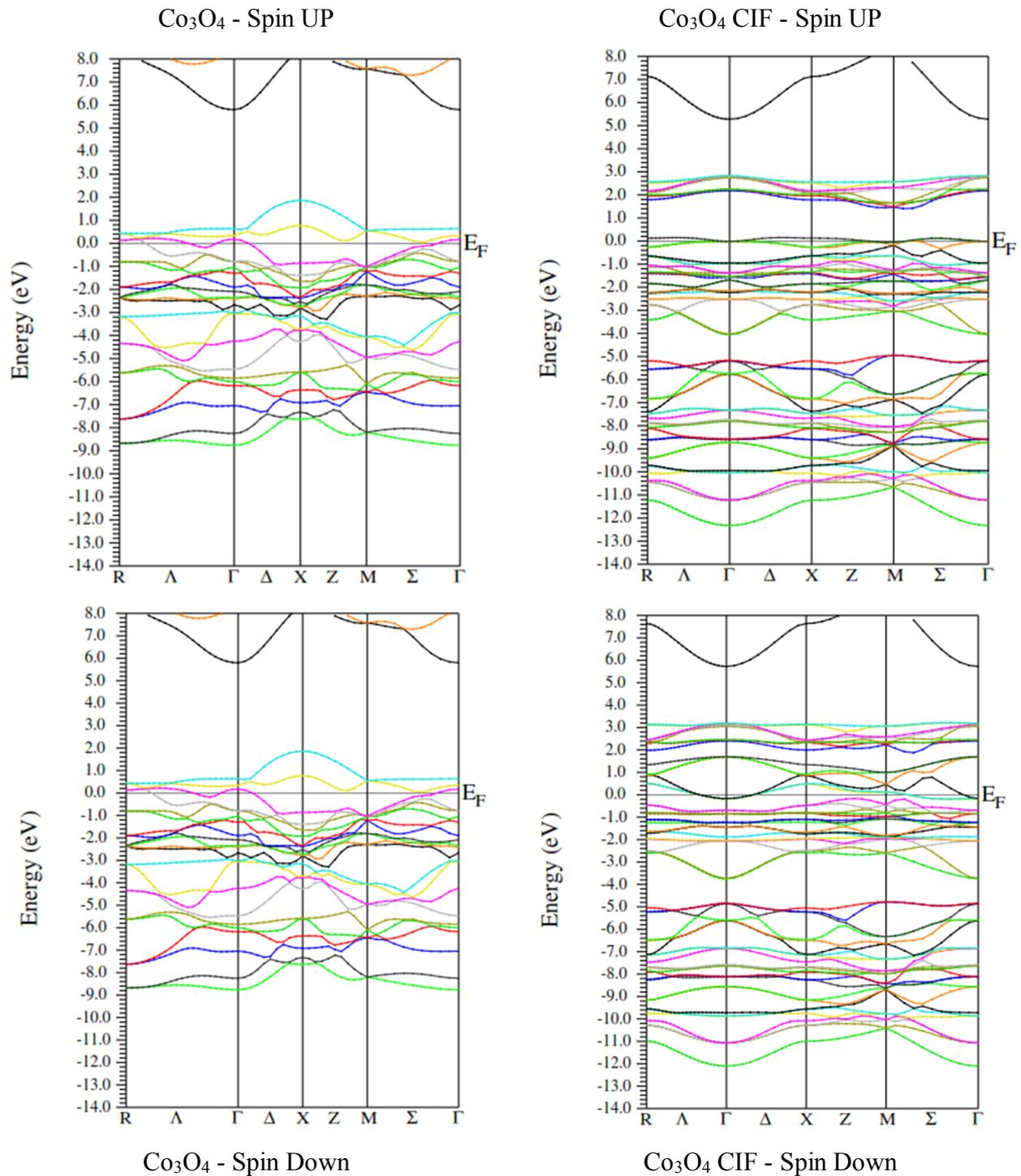


Figure III.4 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes Co₃O₄ et Co₃O₄-CIF.

Selon notre calcul, l'oxyde Co_3O_4 dans la phase spinelle se présente comme un métal ! Alors que le calcul en utilisant le fichier CIF montre un comportement semi-conducteur avec un gap de 1.8 eV, dans la polarisation du spin up. Ce résultat est en accord avec la littérature [14].

4.2. Densité électronique

Afin de comprendre la formation de ces composés nous avons calculé les densités électroniques totales et partielles pour chaque oxyde. Les figures III.5 et III.6 présentent les densités électroniques totales et partielles obtenus pour CoO , Co_2O_3 et Co_3O_4 .

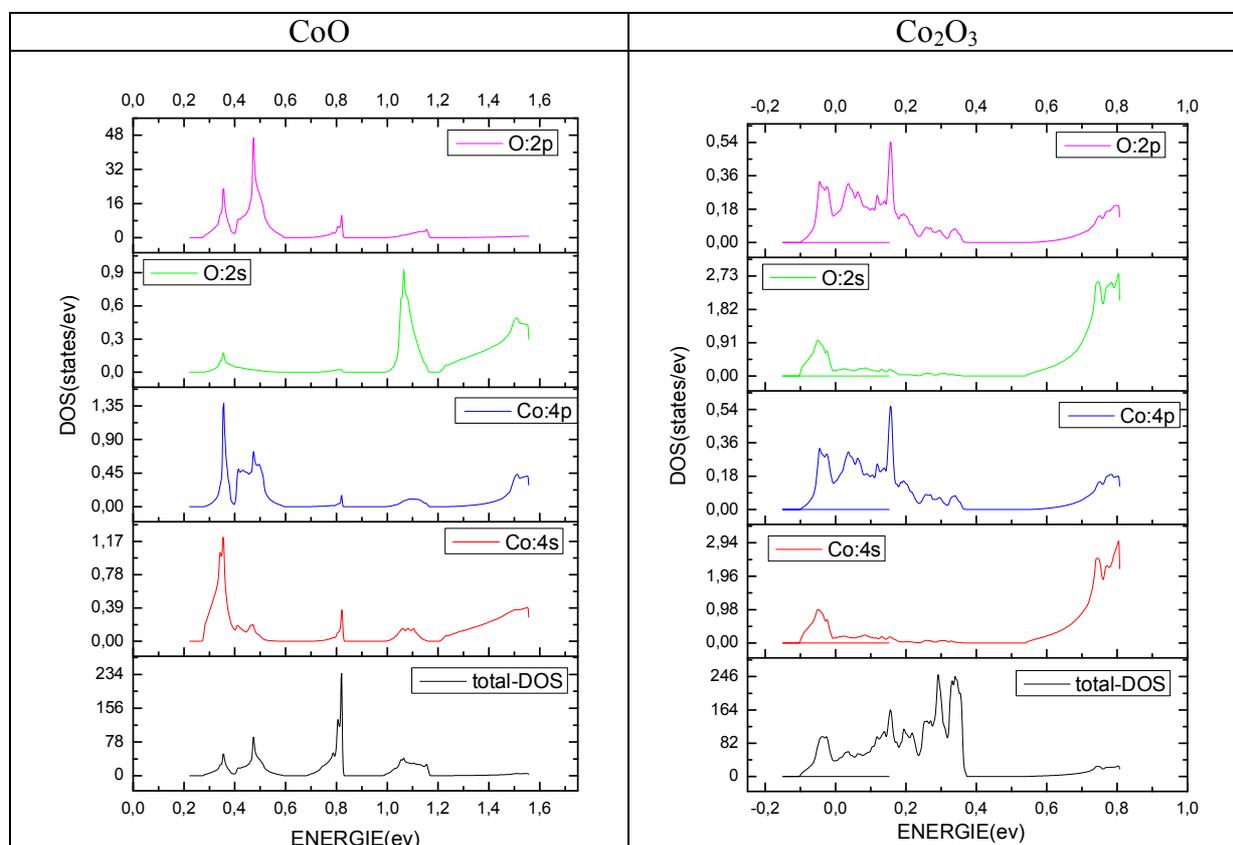


Figure III.5 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes CoO , et Co_2O_3 .

Pour le monoxyde de cobalt CoO, nous remarquons que la bande de valence résulte principalement de la contribution des orbitales 4s, 4p du cobalt et l'orbitale 2p de l'oxygène ; alors que la bande de conduction résulte de la contribution équitable des orbitales 4s, 4p du cobalt et l'orbitale 2s de l'oxygène. Pour l'oxyde Co_2O_3 , la bande de valence résulte principalement de la contribution des orbitales 4s du cobalt et l'orbitale 2s de l'oxygène avec une légère hybridation entre les orbitales 4p du cobalt et l'orbitale 2p de l'oxygène. La bande de conduction de cet oxyde se forme avec les orbitales 4s du cobalt et l'orbitale 2s de l'oxygène. En effet, ce type de bande de conduction est corrélé généralement avec des oxydes transparents ! Ainsi, les résultats du calcul DFT que nous avons obtenus dans cette partie suggèrent qu'il y avait un problème dans le traitement du potentiel de corrélation et d'échange dû à ces orbitales.

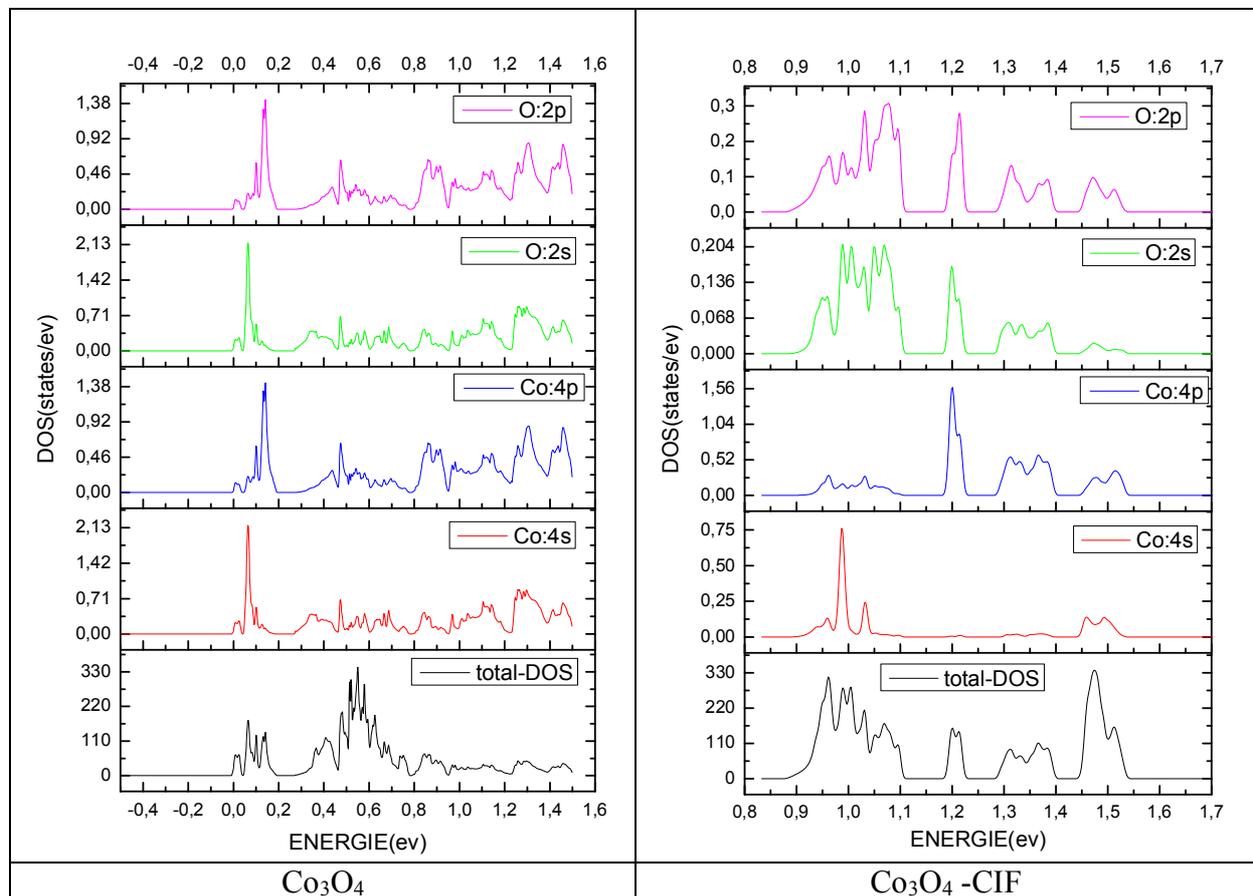


Figure III.6 : Energie totale en fonction du volume de la maille pour les deux oxydes Co_3O_4 et Co_3O_4 -CIF.

Pour l'oxyde Co_3O_4 , la contribution des orbitales est très distribuées dans les deux bandes de valence et de conduction. Une importante contribution au sommet de la bande de conduction est due à l'orbitale 4p du cobalt. Ainsi, ce comportement suggère une forte

hybridation entre les orbitales, ce qui peut être corrélé avec la valeur du paramètre du maille très petite. Pour la structure de bandes d'énergie obtenue pour l'oxyde Co_3O_4 –CIF, il semble que la bande de valence résulte de la contribution des orbitales 4s du cobalt et l'orbitale 2s et 2p de l'oxygène avec une importante contribution de l'orbitale 4p du cobalt au sommet de la bande de valence. Par ailleurs, la bande de conduction résulte principalement de la contribution des orbitales 4p du cobalt et l'orbitale 2p de l'oxygène. Ce qui suggère une bande transparente pour ce semi-conducteur.

Références bibliographiques

- [1] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, B. Sahraoui. *Mater. Sci. Eng. B* 100 (2003) 163.
- [2] N. Chimot, J. Even, H. Folliot, S. Loualiche. *Physica B* 364 (2005) 263.
- [3] Ziesche, P., Kurth, S., & Perdew, J. P. (1998). Density functionals from LDA to GGA. *Computational materials science*, 11(2), 122-127.
- [4] Tyuterev, V. G., & Vast, N. (2006). Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy. *Computational materials science*, 38(2), 350-353.
- [5] <https://www.iucr.org/>
- [6] Ustundag, M., Yalcin, B., Bagci, S., & Aslan, M. (2015). Band Gap Calculations of Ternary $\text{InN}_{0.03125}\text{P}_{0.96875}$ Alloy. *Acta Physica Polonica A*, 128(2B).
- [7] Petitto, S. C., Marsh, E. M., Carson, G. A., & Langell, M. A. (2008). "Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of $\text{CoO}(100)$, $\text{CoO}(110)$, and $\text{CoO}(111)$ with oxygen and water." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281(1–2), 49-58.
- [8] Shanbhag, P. N., Biswas, R. K., Pati, S. K., Sundaresan, A., & Rao, C. N. R. (2020). "Elusive CoO : A Combined Experimental and Theoretical Study." *ACS Omega*, 5(45), 29009-29016.
- [9] Seidov, Z., Açıkgoz, M., Kazan, S., & Mikailzade, F. (2016). "Magnetic properties of CoO polycrystal powder." *Ceramics International*, 42(11), 12928-12931.
- [10] Wu, M.-S., Xu, B., & Ouyang, C.-Y. (2016). "Manipulation of spin-flip in CoO : A first-principles study." *Journal of Materials Science*, 51(9), 4691-4696.
- [11] Seidov et al. (2016), "Magnetic properties of CoO polycrystal powder." *Ceramics International*, 42(11), 12928-12931.
- [12] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). *wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 60(1).

[13] Khelil, M., Abdiche, A., Ammari, A., Abbar, B., Guemou, M., & Moussa, R. (2022). Bismides ternary alloys GaSb $_{1-x}$ Bi $_x$: Structural, optoelectronic, and thermodynamic properties under pressure. *Journal of Materials Research*, 37(11), 1877-1891.

[14] Song, Z., Liu, Y., Wang, Y., Chen, Y., Li, J., Li, L., & Yao, J. (2024). Polycrystalline hollow MOF derived Co $_3$ O $_4$ semiconductor to achieve room-temperature ammonia detection in human exhaled breath. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 411, 135701.

Conclusion générale

Conclusion générale

En s'appuyant sur les bases du code Wien2k, nous avons illustré son utilisation pour simuler les propriétés structurelles et électroniques des oxydes de cobalt (CoO , Co_2O_3 et Co_3O_4). Nous avons d'abord présenté les méthodes classiques de résolution de l'équation de Schrödinger, à travers un ensemble d'approximations, appliquées à un système multi-noyaux dans un potentiel cristallin. Ensuite, nous avons décrit les principes fondamentaux de la théorie DFT, en abordant les théorèmes de Hohenberg et Kohn, ainsi que l'approche de Kohn-Sham. Nous avons également détaillé les approximations GGA, utilisées notamment pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation. Nous avons ensuite démontré que la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système multi-noyaux revient à résoudre les n équations de Kohn-Sham pour des électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif, en utilisant la méthode du champ auto-cohérent (SCF).

Le calcul des propriétés structurelles a débuté par l'évaluation de l'énergie totale E en fonction du volume de la maille élémentaire V , autour du volume d'équilibre V_0 . Pour la structure cubique du monoxyde de cobalt CoO , nous avons obtenu un bon accord avec les résultats reportés dans la littérature ($a = 4.109 \text{ \AA}$). Cependant, pour les oxydes Co_2O_3 et Co_3O_4 , l'écart significatif par rapport aux résultats expérimentaux nous suggère d'identifier la source de confusion entre l'optimisation de la structure qui converge et ces résultats. Les paramètres obtenus ont été utilisés par la suite pour calculer les propriétés électroniques en utilisant l'approximation TB-mBj.

La structure des bandes d'énergie des oxydes de cobalt change selon la polarisation du spin, ce qui est corrélé avec le comportement magnétique. Malgré ces résultats, nous signalons la difficulté que nous avons affrontée vainement pour traiter le potentiel d'échange. À cet effet, certains résultats sont à titre indicatif pour des travaux similaires dans le futur, comme par exemple les orbitales qui forment les bandes de valence et de conduction.