

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat Abbas de Sétif
Département de Physique



THÈSE

soutenue le ../ ../ 2010
pour l'obtention du titre de

Magister de l'Université Ferhat Abbas
(Option : Physique du solide)

Par

Nourdine OUARAB

Effet Kerr dans les couches minces ferromagnétiques à base de fer

Composition du jury

<i>Président :</i>	Mme. A. Hachemi	Professeur	UFA. Sétif
<i>Rapporteur :</i>	Mr. A. Haroun	Professeur	UFA. Sétif
<i>Examineurs :</i>	Mr. Dj. Maouche	M. C	UFA. Sétif
	Mr. A. Bourzami	M. C	UFA. Sétif

Remerciement

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de laboratoire de mécanique quantique et systèmes dynamiques de l'université Ferhat Abbas-Sétif, Algérie.

Je tiens particulièrement à présenter mes plus vifs et sincères remerciements au professeur Abd El Halim Haroun de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et pour la confiance qu'il m'a accordé. Il a dirigé mon travail avec enthousiasme, ses qualités humaines et ses remarques m'ont été précieuses, je le prie de trouver ici le témoignage de mon attachement respectueux et l'expression de ma profonde admiration.

Je tiens à remercier mes collègues de labo Mebarek Boukelkoul et Makhoulouf Kharroubi pour leurs conseils, leur patience et leurs intérêts avaient eu l'impact le plus précieux dans la réalisation de mon travail. Qu'ils trouveront mes sincères salutations.

Je remercie infiniment Madame le professeur A. K. Hachemi de l'université de Sétif pour le grand plaisir qu'elle me fait en acceptant de présider la commission du jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur le docteur Dj. Maouche et à Monsieur le docteur A. Bourzami de l'université de Sétif d'avoir accepté de participer à la commission d'examen.

Mes remerciements les plus vifs sont pour mon entourage familial, amical et collectif pour leur encouragement et leur soutien.

Mes remerciements sont aussi à ma charmante Marie pour son encouragement et son aide moral et pour le souffle que j'ai reçu de sa part dans des moments qui ont été parfois critiques et difficiles.

Table des matières

Introduction générale	2
1 La théorie de la fonctionnelle de la densité	3
1.1 Insuffisance de l'équation de Schrödinger	3
1.2 L'approximation de Born et Oppenheimer	3
1.2.1 Mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes	4
1.2.2 Inclusion du mouvement des noyaux	4
1.2.3 Approximation adiabatique	5
1.3 Approximation des fonctions d'ondes électroniques	6
1.3.1 Approximation de Hartree	6
1.3.2 Insuffisances de l'approximation de Hartree	8
1.3.3 Approximation de Hartree-Fock	8
1.4 La théorie de Thomas et Fermi	9
1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité	11
1.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	11
1.5.2 Les équations de Kohn et Sham	13
1.6 L'approximation de la densité locale	15
1.7 L'approximation de la densité locale des spins	17
2 Formalisme relativiste de la méthode d'Orbitales Muffin-Tin Linéarisées	18
2.1 Importance des effets relativistes	18
2.2 Origine relativiste du spin	19
2.2.1 L'équation de Klein-Gordon	19
2.2.2 Construction de l'équation de Dirac	20
2.2.3 Equation de Dirac dans un champ électromagnétique	22
2.3 Méthodes de calcul de structure de bande	23
2.4 La méthode des Orbitales Muffin-Tin Linéarisées	24
2.4.1 Les fonctions de base	29
2.4.2 Les matrices Hamiltonien et de recouvrement	31
2.4.3 La fonction d'onde de l'électron de valence dans le cristal	32
2.4.4 La matrice densité	32
2.5 La méthode Spin Polarized Relativistic-LMTO	33

3	L'effet Kerr magnéto-optique	35
3.1	Introduction	35
3.2	Théorie de l'effet Kerr	36
3.2.1	Le tenseur de conductivité	36
3.2.2	Les configurations de l'effet Kerr magnéto-optique	38
3.3	Equation de propagation de la lumière	41
3.3.1	Rappel des équations de Maxwell	41
3.3.2	Les équations de Maxwell dans un milieu	42
3.3.3	Modes propres de propagation de la lumière dans le milieu	44
3.4	La théorie de la réponse linéaire	45
3.4.1	Formalisme de Kubo	45
3.4.2	Théorie de Drude-Sommerfeld	47
3.4.3	L'interaction électron-photon et les éléments matriciels	49
4	Résultats et discussion	51
4.1	Introduction	51
4.2	Résolution de problème de la rupture de symétrie	51
4.3	Elaboration du substrat	52
4.4	Elaboration du système $Fe_n/Ag(001)$	53
4.5	Procédures de calcul	54
4.6	Films ultra-minces de fer déposés sur $Ag(001)$	55
4.6.1	Le système $Fe_1/Ag(001)$	55
4.6.2	Le système $Fe_2/Ag(001)$	61
4.6.3	Le système $Fe_3/Ag(001)$	66
4.7	Comparaison	71
4.7.1	L'évolution des propriétés magnétiques	71
4.7.2	L'évolution des propriétés magnéto-optiques	72
	Conclusion	73
	Liste des figures	75
	Liste des tableaux	76
	Bibliographie	82

Introduction générale

En 1845, Micheal Faraday a découvert [1] que le plan de polarisation de la lumière change lors de la transmission dans un échantillon qui est exposé à un champ magnétique parallèle à la propagation de la lumière. Environ 30 ans après, Kerr [2] a observé que lors de la réflexion de la lumière linéairement polarisée par un solide magnétique, change en une lumière polarisée elliptiquement et le plan de polarisation est tourné d'un angle θ_k qu'on appelle la rotation Kerr. Depuis cette découverte beaucoup d'autres effets magnéto-optiques apparaissent, comme par exemple l'effet Zeeman, les effets de Voigt et de Cotton-Mouton [3] ont été découverts. Tous ces effets ont en commun qu'ils sont dus à l'interaction de la lumière polarisée circulairement droite ou gauche avec le milieu aimanté. Maintenant l'effet Kerr est connu plus d'un siècle, mais c'était seulement que ces derniers temps qu'il est devenu le sujet d'une intensive investigation. La raison de ce récent développement est fait tout doubler : d'abord, l'effet Kerr est approprié pour la technologie moderne de la technique de stockage magnétique des données [4, 5] et en second lieu, l'effet Kerr a rapidement développé les outils spectroscopiques attrayant dans le domaine de la recherche des matériaux. Une vue d'ensemble des travaux expérimentaux et théoriques rassemblés sur l'effet Kerr peut être trouvés dans les articles synoptiques par Buschow [6], Reim et Schoenes [7], Schoenes [8], Ebert [9], Antonov et autres [10, 11] et Oppeneer [12].

La compréhension de l'effet Kerr dans le cadre de la mécanique quantique a commencé dès 1932, où Hulme [13] a proposé que l'effet Kerr pourrait être attribué au couplage spin-orbite(SO), (voir aussi Kittel [14]). La première étude systématique des effets de Kerr et Faraday dépend de la fréquence a été développée par Argyres [15] et après, Cooper a présenté une théorie plus générale utilisant quelques prétentions de simplifications [16]. Les techniques de réponse linéaire très puissantes de Kubo [17] ont donné les formules générales pour le tenseur de conductivité qui sont actuellement très utilisées. Une théorie de la conductivité des métaux ferromagnétiques(MF) dépend éventuellement de la fréquence et de la température a été développée en 1968 par Kondorsky et Vediaev [18].

Les premiers calculs ab initio des propriétés magnéto-optiques(MO) ont été effectués par Callaway avec ses collègues au milieu des années 70 [19, 20], ils ont calculé les parties d'absorption des éléments du tenseur de conductivité σ_{xx} et σ_{xy} pour Fe et Ni et ont obtenu de bons accords avec l'expérience. Le problème principal c'était bien l'évaluation des formules compliquées impliquant des éléments de matrice MO utilisant les états électroniques du vraie système ferromagnétique, avec le progrès connu dans le domaine informatique et le développement dans les méthodes de

structure électronique, le calcul de tels éléments du matrice est devenu possible.

Nous avons essayé d'utiliser tous ces résultats expérimentaux et théoriques dans notre travail de recherche qui a été effectué au sein de Laboratoire de Recherche de Physique Quantique et Systèmes Dynamiques(LRPQSD) à l'université Ferhat Abbas-Sétif. Notre étude porte sur l'effet Kerr dans les couches minces ferromagnétiques à base de fer. La recherche dans le domaine du magnétisme des matériaux à basse dimensionnalité est l'une des investigations les plus actives de nos jours. La croissance des films minces sur des substrats présentant un axe de facile aimantation perpendiculaire a permis le développement des ordinateurs, notamment la lecture de données enregistrées sur des supports magnétiques. L'effet Kerr apparaît important dans les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques, car ces derniers présentent une aimantation spontanée non nulle qui sont très utilisés pour les appareils d'enregistrements MO. Dans ce présent travail, nous avons déposé une couche mince ferromagnétique de fer sur un substrat d'argent suivant la direction cristallographique (001) pour réaliser le système Fe/Ag(001). Le calcul du spectre de l'effet Kerr dans ces trois géométries distinctes (polaire, longitudinale et transversale) nous apporte l'information sur les propriétés magnéto-optiques de notre système, et nous nous intéressons particulièrement à l'effet Kerr polaire (P-MOKE) en raison du signal linéaire important qu'il donne en incidence normale.

Le choix de notre système consiste à trouver des propriétés physiques (structurales, magnétiques et magnéto-optiques) qui pourrait faire l'objet éventuel d'applications technologiques notamment dans le domaine de stockage magnétique des données. Pour se faire nous avons fait appel à la méthode SPR-LMTO-ASA (Spin Polarized Relativistic Linear Muffin-Tin Orbitals Atomic Sphere Approximation) avec les corrections combinées et la paramétrisation de potentiel d'échange et de corrélation de U. Von. Barth-Hedin [21], où les effets relativistes sont pris en compte dans le cadre de l'approximation de la densité locale des spins (LSDA). Cette méthode baptisée (SPR-LMTO-ASA) est très bien adaptée au calcul des éléments du tenseur de conductivité optique qui nous permet le calcul des rotations Kerr. Elle est numériquement moins lourde que les autres méthodes ab initio bien connues. Elle est aussi suffisamment précise dans le calcul des propriétés physiques étudiées dans ce travail.

Ce présent document se compose de quatre chapitres constructifs. Le premier chapitre est consacré à l'étude de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où nous allons illustrer les méthodes principales dont on aura besoin dans la poursuite de notre travail. Dans le deuxième chapitre, nous présentons le formalisme théorique et relativiste de la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées, cette méthode nous permet de calculer la structure de bande de système $Fe_n/Ag(001)$ et elle est adoptée dans le but de l'étude du spectre de l'effet Kerr dans sa géométrie polaire. Le troisième chapitre est réservé à l'étude théorique de comportement de l'effet Kerr. Ainsi dans le quatrième chapitre, nous allons discuter les résultats de nos calculs et les confronter avec les résultats expérimentaux.

Chapitre 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1 Insuffisance de l'équation de Schrödinger

La description complète d'un système quantique à N électrons, et la détermination de son état ainsi que ses propriétés requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante. En principe ceci peut être obtenu par la résolution de l'équation de Schrödinger avec un très grand nombre d'équations différentielles simultanées. Or la résolution de cette dernière n'est pas possible que dans de très rares situations, par exemple l'atome d'hydrogène où les ions hydrognoëdes, mais dans le cas des systèmes à plusieurs électrons, l'équation de Schrödinger n'est pas applicable et le recours à des approximations mathématiques s'impose.

1.2 L'approximation de Born et Oppenheimer

Nous présentons dans cette section l'approximation fondamentale sur laquelle repose la physique moléculaire et la physique de la matière condensée. Le bien fondé de cette approximation repose sur la grande différence d'inertie entre électrons et noyaux et la différence de rapidité des mouvements des électrons et des noyaux suggère de traiter dans une première étape le seul mouvement des électrons, les noyaux étant pris carrément immobiles, tout cela conduit à l'approximation dite de Born Oppenheimer [22, 23, 24, 25].

L'Hamiltonien du solide à N atomes s'écrit sous forme d'une somme qui regroupe à la fois l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, ainsi que l'énergie potentielle (essentiellement électrostatique d'origine Coulombienne).

$$H_{tot} = T_N + T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (1.1)$$

T_N et T_e l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, respectivement. V_{ee} , V_{eN} et V_{NN} l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons-électrons, électrons-noyaux et noyaux-noyaux, respectivement.

Alors :

$$H_{solide} = \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k>i} \frac{e^2}{r_{ik}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{jk} -\frac{Ze^2}{r_{jk}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<L} -\frac{Z_j Z_L e^2}{R_{jL}} \quad (1.2)$$

On introduit les coordonnées généralisées et les impulsions généralisées des électrons et des noyaux : $q_i, Q_j, p_i, et P_j$ respectivement

$$H_{solide} = \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_i, j) = T_N + H_0(p_i, q_i, Q_j) \quad (1.3)$$

V contient toutes les interactions électrostatiques d'origine coulombienne.

1.2.1 Mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes

Dans le champ des noyaux fixes, le terme T_N est mis de coté, on cherche donc les états propres de H_0 , ici les p_i et les q_i sont des opérateurs au sens usuel de la mécanique quantique contrairement aux coordonnées nucléaires Q_j qui sont des simples paramètres, l'équation aux valeurs propres de H_0 en représentation q s'écrit précisément :

$$H_0\phi(q_i, Q_j) = E(Q_j)\phi(q_i, Q_j) \quad (1.4)$$

L'application des conditions aux limites produit la quantification spontannée des énergies propres, donc l'équation (1.4) peut se transformer en :

$$H_0\phi_n(q_i, Q_j) = E_n(Q_j)\phi_n(q_i, Q_j) \quad (1.5)$$

ϕ_n sont des fonctions d'ondes orthogonales et supposées normalisées à l'unité :

$$\int \prod_i dq_i \phi_n^*(q_i, Q_j) \phi_{n'}(q_i, Q_j) = \delta_{nn'}, \forall Q_j \quad (1.6)$$

Où les Q_j sont les mêmes dans ϕ_n et $\phi_{n'}$.

1.2.2 Inclusion du mouvement des noyaux

Soit la fonction d'onde totale $\psi(q_i, Q_j)$ représentant l'atome dans sa globalité sous la forme :

$$\psi(q_i, Q_j) = \sum_n \chi_n(Q_j) \phi_n(q_i, Q_j) \quad (1.7)$$

Les $\chi_n(Q_j)$ sont les coefficients de développement qui ne dépendent que des coordonnées nucléaires, l'introduction d'une telle expression dans (1.7), donne :

$$H\psi \equiv (T_N + H_0)\psi = E\psi \quad (1.8)$$

Avec :

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_i, Q_j) \quad (1.9)$$

Le terme à gauche dans l'équation (1.8) contient des dérivées secondes ($\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}_Q$) en utilisant $(fg)'' = f''g + 2f'g' + fg''$ donc prenons le terme en T_N

$$T_N\chi_n(Q_j)\phi_n(q_i, Q_j) = \left[(T_N\chi_n)\phi_n + \sum_j \frac{1}{M_j} (P_j\chi_n)(P_j\phi_n) + \chi_n(T_N\phi_n) \right] \quad (1.10)$$

Le second terme du premier membre de (1.9) devient :

$$H_0\chi_n(Q_j)\phi_n(q_i, Q_j) = \chi_n(Q_j)H_0\phi_n(q_i, Q_j) = E_n(Q_j)\chi_n(Q_j)\phi_n(q_i, Q_j) \quad (1.11)$$

H_0 ne contient pas d'opérateurs différentiels par rapport aux Q_j de sorte que

$$[H_0, Q_j] = 0, \forall j \quad (1.12)$$

De ce fait $H_0\chi_n = \chi_n H_0$. Compte tenue de tout ceci et après quelque réarrangements (1.8) devient :

$$\sum_n [(T_N\chi_n)\phi_n + E_n(Q_j)\chi_n\phi_n] = \sum_n \left[E\chi_n\phi_n - \sum_j \frac{1}{M_j} (P_j\phi_n)(P_j\chi_n) - (T_N\phi_n)\chi_n \right] \quad (1.13)$$

En multipliant par ϕ_m^* , en intégrant sur toutes les q_i et en tenant compte de (1.6), il vient

$$T_N\chi_m(Q_j) + E_m(Q_j)\chi_m(Q_j) = E\chi_m(Q_j) - \sum_n \lambda_{mn}\chi_n(Q_j) \quad (1.14)$$

Où λ_{mn} est un opérateur contenant les coordonnées et les moments conjugués des noyaux :

$$\lambda_{mn} = \int \prod_i dq_i \sum_n \phi_m^* \left[\sum_j \frac{1}{M_j} (P_j\phi_n)P_j + (T_N\phi_n) \right] \quad (1.15)$$

Sous la notation de Dirac l'équation (1.14) se transforme en considérant les coefficients $\chi_m(Q_j)$ comme des fonctions d'ondes $\langle Q_j | \chi_m \rangle$

$$[T_N(Q_j) + E_m(Q_j)] |\chi_m\rangle = E|\chi_m\rangle - \sum_n \left\{ \langle \phi_m | T_N | \phi_n \rangle + \sum_j \langle \phi_n | \frac{P_j}{M_j} | \phi_n \rangle P_j \right\} |\chi_n\rangle \quad (1.16)$$

Ceci peut s'écrire plus formellement :

$$[T_N(Q_j) + E_m(Q_j)] |\chi_m\rangle = E|\chi_m\rangle - \sum_n \lambda_{mn} |\chi_n\rangle \quad (1.17)$$

Bien évidemment λ_{mn} constitue la matrice d'un certain opérateur représentant les couplages cinétiques entre les états électroniques obtenus dans la première étape de l'approximation de Born et Oppenheimer, et induisant une dépendance entre les coefficients $\chi_m(Q_j)$ du développement de l'équation (1.7).

1.2.3 Approximation adiabatique

Les équations (1.17) et (1.14) sont en principe exactes dans l'hypothèse où les ϕ_n forment une base complète, l'approximation dite adiabatique consiste [25] à ne pas tenir compte des couplages λ_{mn} et à ne retenir que :

$$[T_N(Q_j) + E_m(Q_j)] \chi_m(Q_j) \sim E\chi_m(Q_j) \quad (1.18)$$

Alors, $\chi_m(Q_j) = 0$, où bien $\chi_m(Q_j)$ est l'une des fonctions propres de l'équation (1.18), le nombre quantique m étant fixé, en d'autres termes, le développement (1.7) se réduit à un seul terme, celui associé à m choisi et la fonction d'onde totale est un simple produit.

$$\psi(q_i, Q_j) \simeq \chi_m(Q_j)\phi_m(q_i, Q_j) = \psi_m^{adiab}(q_i, Q_j) \quad (1.19)$$

L'équation (1.19) est la fonction d'onde totale de l'atome, avec

$$H_0\phi_m = E_m(Q_j)\phi_m \quad (1.20)$$

ϕ_m est la fonction d'onde des électrons, E_m est la valeur propre correspondante, qui dépend précisément des Q_j , χ_m décrit le mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux qui intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation paramétrique de chacun d'entre eux [25] et satisfait une équation aux valeurs propres où la valeur propre électronique $E_m(Q_j)$ joue finalement le rôle d'une énergie potentielle effective, représentant les interactions entre noyaux habillées par le mouvement moyen des électrons. Ces derniers s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où le nom d'approximation adiabatique. L'énergie propre E figurant dans (1.18) en tant que valeur propre (scalaire) est l'énergie totale de l'atome, dans l'approximation ainsi définie.

1.3 Approximation des fonctions d'ondes électroniques

1.3.1 Approximation de Hartree

En 1928, Hartree [26] a tenté de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique. Une des premières tentatives fut celle de Hartree de considérer que la fonction d'onde totale d'un système poly-électronique comme étant le produit d'un ensemble de fonctions d'ondes mono-électroniques, chacune solution de l'équation de Schrödinger d'un électron dans un potentiel moyen effectif V_{eff} (potentiel de Hartree) qui tient compte de l'interaction de ce dernier avec les autres électrons. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [22] en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, on écrit :

$$\psi(q_i, Q_j) = \prod_{n=1}^N \phi_n(q_i, Q_j) \quad (1.21)$$

Avec $\phi_n(q_i, Q_j)$ la fonction d'onde propre de l'Hamiltonien de l'électron n vérifiant l'équation :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i + V_{eff}\right)\phi_i(q_i, Q_j) = E_i\phi_i(q_i, Q_j) \quad (1.22)$$

Pour chercher l'expression de potentiel effectif de Hartree V_{eff} en utilisant la méthode des variations qui nous permet d'écrire :

$$\langle H_e \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | H_e | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \Rightarrow \langle H_e \rangle_\psi = \langle \psi | H_e | \psi \rangle \quad (1.23)$$

Car les fonctions d'ondes $\psi(q_i, Q_j)$ sont normalisées, on écrit l'Hamiltonien électronique H_e sous forme : $H_e = T_e + V_{eN} + V_{ee} \Rightarrow$

$$H_e = T_e - K \sum_i \sum_k \frac{Ze^2}{|r_i - r_k|} + \frac{K}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.24)$$

K est la constante de Coulomb égale à $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$. L'équation (1.24) se simplifie et on a :

$$H_e = T_e - \sum_i V_i^N + \frac{K}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.25)$$

Cela conduit à :

$$\langle \psi | H_e | \psi \rangle = \langle \psi | \left[T_e - \sum_i V_i^N + \frac{K}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] | \psi \rangle \quad (1.26)$$

$$\langle H_e \rangle_\psi = \langle \Pi_i \phi_i | T_e | \Pi_i \phi_i \rangle - \langle \Pi_i \phi_i | \sum_i V_i^N | \Pi_i \phi_i \rangle + \langle \Pi_i \phi_i | \frac{K}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \Pi_i \phi_i \rangle \quad (1.27)$$

On obtient :

$$\langle H_e \rangle_\psi = \langle \phi_i | T_e | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | \sum_i V_i^N | \phi_i \rangle + \frac{K}{2} \sum_i \langle \phi_i | \left(\sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle \right) | \phi_i \rangle \quad (1.28)$$

Qui se simplifie à :

$$\langle \psi | H_e | \psi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \left[T_{e_i} - V_i^N + \frac{K}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle \right] | \phi_i \rangle \quad (1.29)$$

Pour l'électron i seul, on peut écrire :

$$E_i = \langle \phi_i | \left[T_{e_i} - V_i^N + \frac{K}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle \right] | \phi_i \rangle \quad (1.30)$$

$$\Rightarrow E_i | \phi_i \rangle = | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \left[T_{e_i} - V_i^N + \frac{K}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle \right] | \phi_i \rangle \quad (1.31)$$

D'où :

$$\left[T_{e_i} - \underbrace{K \sum_k \frac{Ze^2}{|r_i - r_k|} + \frac{K}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle}_{V_{eff}} \right] | \phi_i \rangle = E_i | \phi_i \rangle \quad (1.32)$$

(1.32) C'est l'équation dite de Hartree, qui est une équation non linéaire en $\phi(r)$ dont sa résolution fait appel à un processus itératif qui est la méthode des variations, le potentiel de Hartree d'après cette équation est :

$$V_{eff} = -K \left[\sum_k \frac{Ze^2}{|r_i - r_k|} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle \right] \quad (1.33)$$

Les fonctions propres résultantes de la solution permettant de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \phi_i(r)^* \phi_i(r)$$

L'équation de Poisson qui exprime la relation entre la densité de charge et le potentiel de Hartree i.e $\Delta V_H(r) = -\rho(r)/\epsilon_0$ où ϵ_0 est la permittivité du vide sous entend le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité de charge sont inter-dépendantes. D'où on propose une solution auto-cohérente au problème du système électronique de l'équation de Hartree [27].

1.3.2 Insuffisances de l'approximation de Hartree

- La fonction d'onde proposée par Hartree n'a pas pris en compte l'interaction d'échange entre les électrons :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N)$$

- La fonction d'onde proposée par Hartree est incompatible avec le principe d'exclusion de Pauli.

1.3.3 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de presque toutes les méthodes *ab initio* et semi empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décades [28]. Contrairement à l'approche de Hartree [29] qui est incompatible avec certains principes de base de la physique, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques, l'absence de l'anti-symétrie de l'ensemble et le principe d'exclusion de Pauli. Ceci ne peut être obtenu que par le déterminant de Slater [30] qui incorpore à la fois les permutations possibles r_i modulées des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli. Selon le principe variationnel, on peut écrire :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \cdots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (1.34)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de cette fonction d'onde qui assure la condition d'antisymétrisation en permutant deux électrons entre eux, deux colonnes seront permutées et le déterminant changera de signe, aussi si deux électrons occupent le même état cela se traduit par l'égalité de deux lignes et le déterminant s'annule, ainsi la fonction d'onde totale de système ; autrement dit le principe d'exclusion de Pauli sera satisfait.

L'évaluation de l'énergie dans le cadre de la nouvelle expression de la fonction d'onde totale conduit à l'équation (1.24). Soit maintenant le potentiel d'interaction entre les électrons i et j :

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

On a alors :

$$\langle \psi | H_e | \psi \rangle = \langle \psi | \left[T_e - \sum_i V_i^N + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij} \right] | \psi \rangle \quad (1.35)$$

Tenant compte des considérations prises dans l'approximation de Hartree et en prenant en compte les permutations $\{\phi_i(r_i), \phi_j(r_j)\}$ et $\{\phi_i(r_j), \phi_j(r_i)\}$ dans l'expression de $\langle \psi |$ et $| \psi \rangle$ il s'ensuit :

$$\psi(r_i, r_j) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \{ \phi_i(r_i) \phi_j(r_j) - \phi_i(r_j) \phi_j(r_i) \} \quad (1.36)$$

D'où l'expression de la valeur moyenne de L'Hamiltonien total du système sous l'expression de la nouvelle fonction d'onde de Hartree-Fock, pour laquelle on a l'apparition d'un terme supplémentaire appelé *terme d'échange*.

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_e | \psi \rangle &= \sum_i \langle \phi_i(r_i) | T_{e_i} | \phi_i(r_i) \rangle - \sum_i \langle \phi_i(r_i) | V_i^N | \phi_i(r_i) \rangle \otimes \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i(r_i) | \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(r_j) | V_{ij} | \phi_j(r_j) \rangle | \phi_i(r_i) \rangle - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \phi_i(r_j) \phi_j(r_i) | V_{ij} | \phi_i(r_j) \phi_j(r_i) \rangle \end{aligned} \quad (1.37)$$

D'où :

$$\langle H_e \rangle_\psi = \sum_i \left\{ \langle \phi_i(r_i) | \left[T_{e_i} - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(r_j) | V_{ij} | \phi_j(r_j) \rangle \right] | \phi_j(r_j) \rangle - T_{ex} \right\} \quad (1.38)$$

Pour l'électron i on peut écrire en éliminant la somme sur i :

$$E_i = \langle H_e^i \rangle = \langle \phi_i(r_i) | \left[T_{e_i} - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(r_j) | V_{ij} | \phi_j(r_j) \rangle \right] | \phi_j(r_j) \rangle - T_{ex} \quad (1.39)$$

L'équation (1.39) se simplifie sous la forme :

$$E_i | \phi_i \rangle = \left[T_{e_i} - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(r_j) | V_{ij} | \phi_j(r_j) \rangle - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(r_j) | V_{ij} | \phi_i(r_j) \rangle}_{\text{couplage d'échange}} \right] | \phi_i \rangle \quad (1.40)$$

L'équation (1.40) est dite équation de Hartree-Fock ayant un terme d'échange supplémentaire par rapport à l'équation de Hartree, et elle n'est pas linéaire en $\phi(r)$. Par conséquent, on ne peut la résoudre que dans le cas d'un gaz d'électrons libres, lorsque le potentiel est périodique et constant et les fonctions $\phi_i(r)$ sont choisies orthonormales. L'échange est décrit par une séparation spatiale entre les électrons de même spin, illustré par le trou de Fermi. Tandis que les corrélations [27] sont prises par rapport à la séparation entre deux électrons de spin opposé.

Mais à présent, même l'approximation de Hartree-Fock plus récente rend compte du système sans échange ni corrélation. La contribution à l'énergie totale due à la corrélation apparaît comme la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique et celle de Hartree-Fock.

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF}$$

E_{HF} étant toujours supérieur à E_{exacte} , E_{corr} est une quantité négative. Intuitivement le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange, mais on parlera du même trou d'échange-corrélation, son énergie est E_{XC} , E_{exacte} que l'on souhaite atteindre :

$$E_{exacte} = E_{Hartree} - E_{XC}$$

1.4 La théorie de Thomas et Fermi

En 1927 Thomas [31] et Fermi [32] ont subdivisé le gaz inhomogène d'électrons en petites régions de gaz homogène, dans lesquelles la densité $\rho(r)$ peut être considérée constante. Afin de rester dans cette limite, le potentiel effectif v_{eff} doit être une fonction de r variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi $2\pi/K_F$. Thomas et Fermi se basent sur l'hypothèse que l'énergie peut s'exprimer en terme de la densité électronique du système, alors :

$$E = \int \varepsilon_i \rho(r) d^3r$$

L'énergie contenue dans l'élément calculé pour une densité électronique qui considère le gaz localement homogène est donnée par l'équation suivantes :

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}} \quad (1.41)$$

L'énergie cinétique sera celle d'un gaz homogène à savoir :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_F, E_F = \frac{\rho^{\frac{2}{3}} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{\frac{2m_e}{\hbar^2}} \quad (1.42)$$

La densité électronique est utilisée comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système depuis les premières approches de la structure électronique de la matière. Elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [34]. La densité électronique ne dépend que des coordonnées spatiales et éventuellement des spins des électrons à l'opposé des méthodes classiques. L'Hamiltonien total du système est donné par l'équation (1.24), la fonction d'onde ψ de l'état fondamental relative à l'Hamiltonien H doit à la fois tenir compte de l'effet d'échange et de corrélation des électrons.

Une représentation raisonnable de l'interaction entre les électrons V_{ee} consiste à distinguer la contribution coulombienne des effets d'échange et de corrélation :

$$V_{ee} = \langle \psi | \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \psi \rangle = \frac{Ke^2}{2} \int \int \frac{\rho_2(r_i, r_j)}{|r_i - r_j|} d^3r_i d^3r_j \quad (1.43)$$

Avec $\rho_2(r_i, r_j)$ la densité de paire qui peut être vue comme la probabilité de trouver deux électrons en interaction dans deux domaines de volume donnés dans un espace réel. Avec :

$$\rho(r) = \sum_i^N -e |\phi_i(r)|^2 \quad (1.44)$$

(1.44) La densité totale de charge créée par l'ensemble des électrons au point r , et $|\phi_i(r)|^2$ la probabilité de trouver l'électron occupant l'état ϕ_r dans le volume $r + dr$. Sous ses conditions l'énergie totale du système sera :

$$E = T_e + V_{eN} + \underbrace{\frac{Ke^2}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r'}_{V_{ee}} + E_{xc} \quad (1.45)$$

Avec $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ est la constante de Coulomb. Substituant l'équation (1.41) et (1.42) on obtient l'énergie cinétique totale de Thomas et Fermi :

$$T_{TF} = \int T d^3r = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} \quad (1.46)$$

Si on néglige la corrélation des électrons $E_{xc} = 0$ on abouti à la théorie de Thomas-Fermi :

$$E_{TF}[\rho(r)] = \underbrace{\frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} d^3r}_{C_k} + \int v_{eN}(r) \rho(r) d^3r + \frac{Ke^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' \quad (1.47)$$

La théorie de Thomas-Fermi est une approximation locale de la densité qui ne tient pas compte de la corrélation des électrons, car elle considère un gaz inhomogène comme étant localement homogène, elle utilise les lois applicables localement pour calculer l'énergie totale $E_{TF}[\rho(r)]$ en fonction de la densité $\rho(r)$ cela en appliquant le principe variationnel pour une densité de test $\rho_0(r)$ qui vérifie entre autre la condition $N = \int \rho_0(r) d^3r$ et qui minimise $E_{TF}[\rho(r)]$.

1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été exposée en 1964 par Hohenberg et Kohn [33]. Ils ont décrit l'énergie totale d'un système en terme d'une fonctionnelle universelle de la densité électronique. L'énergie sera minimale si sa densité est égale à celle de l'état fondamental. En 1965 Kohn et Sham [34] ont dérivé de cette théorie des équations similaires à l'équation de Schrödinger pour un système d'électrons chacun d'entre eux voit un potentiel moyen créé par les autres électrons, les différentes méthodes de structure électronique ont pour but la solution de ces équations.

1.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Théorème 1 :

«L'énergie totale d'un système est décrite par une fonctionnelle unique de la densité électronique de l'état fondamental».

Pour démontrer ce théorème nous considérons un Hamiltonien électronique (voir l'équation 1.24), la solution de l'équation aux valeurs propres de Schrödinger est une fonction d'onde à N corps de l'état fondamental $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ et nous avons : $H\psi = E\psi$. La densité électronique $\rho(r)$ peut être maintenant calculée par l'équation :

$$\rho(r) = \int \prod_{i=1}^N d^3r_i |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \delta(r - r_i) \quad (1.48)$$

Et l'interaction V_{eN} peut être exprimée comme :

$$V_{eN} = \int \rho(r) v_{eN}(r) d^3r \quad (1.49)$$

Si ce théorème est vrai, alors la densité de charge a été calculée à partir d'un Hamiltonien H avec un potentiel extérieur $v_{eN}(r)$. Dès que l'énergie cinétique T_{ee} et l'énergie d'interaction entre les électrons V_{ee} sont connues, nous concluons que la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental détermine l'hamiltonien et donc l'énergie de l'état fondamental E . Pour sa démonstration, il suffit de montrer que en partant de deux potentiels extérieurs $v(r)$ et $v'(r)$ on a deux densités différentes $\rho(r)$ et $\rho'(r)$, respectivement. Le potentiel $v'(r)$ vérifie l'équation :

$$H'\psi' = E'\psi' \quad (1.50)$$

Du principe variationnel et dès que l'état fondamental est non dégénéré et nous supposons que $\rho'(r) = \rho(r)$, cela nous conduit [27, 35] à une contradiction mathématiquement impossible (voir la démonstration de I. Galanakis dans sa thèse de doctorat page 12-13 [35]) :

$$E + E' < E' + E \quad (1.51)$$

Alors $\rho'(r) \neq \rho(r)$, donc l'énergie totale du système est une fonctionnelle unique de la densité de charge électronique correspondante. voir l'équation suivante :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{eN}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.52)$$

Théorème 2 :

«La densité de charge électronique de l'état fondamental correspond à l'énergie $E[\rho(r)]$ la plus basse».

La densité électronique de l'état fondamental spécifie l'Hamiltonien, elle détermine aussi la fonction d'onde de l'état fondamental et des états excités mais malheureusement, le théorème de Hohenberg-Kohn ne nous dit pas comment construire l'application $\rho(r) \longrightarrow \psi[\rho(r)]$, qui permet de déterminer la fonctionnelle universelle de la densité électronique $F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$ et reste donc un intérêt limité. Pour illustrer cette dépendance nous écrivons $\psi[\rho(r)]$ qui à l'origine du 2^{ème} théorème de Hohenberg-Kohn. Et pour le démontrer, nous considérons un potentiel extérieur donné $v_{ext}(r)$ et nous écrivons à partir de 1^{er} théorème de Hohenberg-Kohn :

$$E_{v_{ext}}[\rho(r)] = \langle \psi[\rho(r)] | T_e + V_{ee} + v_{ext} | \psi[\rho(r)] \rangle \quad (1.53)$$

Soit $\rho_0(r)$ la densité électronique de l'état fondamental, nous pouvons exprimer la fonction d'onde de l'état fondamental comme $\psi[\rho_0(r)]$. Partant du principe variationnel et en tenant compte que l'état fondamental est non dégénéré nous obtenons :

$$\langle \psi[\rho_0(r)] | T_e + V_{ee} + v_{ext} | \psi[\rho_0(r)] \rangle < \langle \psi[\rho(r)] | T_e + V_{ee} + v_{ext} | \psi[\rho(r)] \rangle \quad (1.54)$$

Qui s'écrit sous forme :

$$E_{v_{ext}}[\rho_0(r)] < E_{v_{ext}}[\rho(r)] \quad (1.55)$$

C'est-à-dire que la densité de charge de l'état fondamental minimise la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho_0(r)]$, comme le 2^{ème} théorème le prédit. Malheureusement la forme exacte de la fonctionnelle de la densité n'est pas connue et des approximations doivent être utilisées à cause de la complexité des interactions entre les électrons, et pour une construction explicite de l'application $\rho(r) \longrightarrow \psi[\rho(r)]$.

Pour les systèmes magnétiques, Von Barth a proposé une théorie pour les décrire. Il a montré que l'état fondamental est fonctionnelle unique de la densité magnétique $m(r)$ [21] aussi bien que de la densité électronique $\rho(r)$. Pour montrer cela, on doit inclure le terme de champ magnétique $B(r)$ externe dans l'Hamiltonien et nous avons :

$$H = T_e + V_{ee} + U, U = \int (v(r)\rho(r) - B(r)m(r)) d^3r \quad (1.56)$$

De la même façon, nous utilisons le principe variationnel et nous supposons que $\rho(r) = \rho'(r)$ et $m(r) = m'(r)$, nous arrivons au même résultat absurde que nous avons trouvé auparavant, et nous devons tirer la conclusion que $\rho(r) \neq \rho'(r)$ et $m(r) \neq m'(r)$. Nous pouvons donc conclure que pour des systèmes magnétiques l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique et de la densité magnétique.

1.5.2 Les équations de Kohn et Sham

Pour déterminer l'état fondamental d'un système d'électrons, Kohn et Sham [34] ont considéré que chaque électron se ment dans un potentiel moyen créé par les autres électrons, donc nous passons d'un problème à N électrons à un problème mono-électronique. Dans cette approche, le terme V_{ee} qui figure dans l'équation (1.52) n'existe pas et le potentiel extérieur est remplacé par un potentiel effectif V_{eff} qui tient compte de potentiel moyen créé par les autres électrons (**Mean Field Theory**).

En 1965 Kohn et Sham ont proposé une méthode qui permet d'attacher l'énergie cinétique à la densité électronique et tenant compte du fait que l'opérateur :

$$F[\rho(r)] = \langle \psi[\rho(r)] | T[\rho(r)] + U[\rho(r)] | \psi[\rho(r)] \rangle$$

est universel et indépendant de la forme du système concerné et ne dépend que de sa densité électronique. Alors ils proposent d'écrire l'énergie totale du système sous la forme suivante :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int [v_{ext} + U_{el}(r)]\rho(r)d^3r + E_{xc} \quad (1.57)$$

U_{el} un potentiel coulombien dû aux électrons, il représente l'interaction de $\rho(r)$ avec elle même.

v_{ext} Potentiel externe dû aux ions.

$T[\rho(r)]$ L'énergie cinétique totale d'un système d'électrons sans interaction ayant un état fondamental définit par la même densité que celle du système réel.

Pour le cas paramagnétique il faudra alors résoudre l'équation de Schrödinger mono-électronique :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V_{eff}\right]\phi_i(r) = E_i \phi_i(r) \quad (1.58)$$

Avec $\rho(r)$ la densité électronique donnée par l'équation (1.44).

Nous avons désigné l'indice i pour chaque solution car on en a une infinité. E_{xc} est le terme d'échange-corrélation, il regroupe toutes les interactions entre les électrons autres que la répulsion coulombienne. Il contribue à l'énergie totale, ainsi une partie de l'énergie cinétique relative au système réel due à la corrélation corrige le fait de considérer le système mono-électronique, alors l'équation(1.57) peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int v_{ext}(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}d^3rd^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1.59)$$

Dans ces conditions, il est plus facile de calculer l'énergie cinétique du système sans interaction. L'Hamiltonien de l'électron i dans le potentiel V_{eff} qui définit les orbitales $|\phi_i\rangle$ (voir l'équation 1.58) tel que :

$$H_i|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \implies \left(-\frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m_e} + V_{eff}(r_i)\right)|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \quad (1.60)$$

Où les fonctions qui figurent dans l'équation(1.60) sont les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham (spin orbital) de l'électron i noté aussi $|\phi_i^{KS}\rangle$. A ce niveau signalons la ressemblance de cette équation avec celle de Hartree-Fock, à la seule différence que le potentiel effectif est le même pour tous les électrons ce qui n'est pas le cas pour l'équation de Hartree-Fock. Les spins orbitales du système mono-électronique définissent leur état fondamental ψ en absence de la corrélation, représentées comme un déterminant de Slater [30]. Pour tenir compte de l'effet d'échange des électrons nous considérons le spin comme un degré de liberté supplémentaire des états $|\phi_i^{KS}\rangle$ et nous allons trouver des fonctions d'ondes pour les spins up $|\phi_{i\uparrow}^{KS}\rangle$ et pour les spins down $|\phi_{i\downarrow}^{KS}\rangle$. Par la suite la densité ρ_{sm} du système mono-électronique est la même que celle du système réel ($\rho_{sm} = \rho$) sera donnée par :

$$\rho_{sm}(r) = \rho(r) = \underbrace{\sum_{i=1}^{N\uparrow} |\phi_{i\uparrow}^{KS}(R)|^2}_{\rho_{\uparrow}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N\downarrow} |\phi_{i\downarrow}^{KS}(R)|^2}_{\rho_{\downarrow}} \quad (1.61)$$

On aboutit finalement à la relation qui relie l'énergie cinétique T_{sm} à la densité ρ :

$$T_{sm}[\rho(r)] = T_{sm}[\rho_{\uparrow}] + T_{sm}[\rho_{\downarrow}] = \sum_{i=1}^{N\uparrow} \langle \phi_{i\uparrow}^{KS} | -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} | \phi_{i\uparrow}^{KS} \rangle + \sum_{i=1}^{N\downarrow} \langle \phi_{i\downarrow}^{KS} | -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} | \phi_{i\downarrow}^{KS} \rangle \quad (1.62)$$

Nous signalons que les orbitales $\phi_{i(\uparrow\downarrow)}^{KS}(r)$ qui définissent les densités $\rho_{\uparrow}$, $\rho_{\downarrow}$ et ρ qui figurent dans l'équation (1.62) sont des abstractions mathématiques qui n'ont pas de sens physique puisque elles déterminent un système virtuel qui permet simplement de calculer la densité du système réel.

Maintenant on cherche à avoir la forme de l'énergie de Kohn-Sham, alors nous minimisons l'énergie totale du système réel par rapport à la densité électronique et on obtient :

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_{sm}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + v_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \mu_{sm} \quad (1.63)$$

Où μ_{sm} est le potentiel chimique réel. On peut toujours écrire l'énergie du système mono-électronique comme fonctionnelle de sa densité et qui vérifie le théorème de Hohenberg-Kohn [33]. La minimisation de l'énergie du système mono-électronique conduit donc à la relation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \mu_{sm} = \frac{\delta T_{sm}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{sm} \quad (1.64)$$

On remplace (1.64) dans (1.63) et on trouve :

$$V_{sm}(r) = V_{eff}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}}_{\mu_{xc}} \quad (1.65)$$

La clé de notre problème se fait par la résolution de l'équation (1.58) avec la forme de potentiel effectif donnée par l'équation (1.65), qui dépend de la densité électronique que nous voulons déterminer. Il faut effectuer un calcul du champ self-consistent où une densité électronique initiale est utilisée au départ, le potentiel effectif donné par l'équation (1.65) est utilisé ensuite pour la résolution de l'équation (1.58) avec une nouvelle densité électronique calculée de (1.44). Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence est atteinte.

Enfin pour en termine la discussion de cette section en généralisant pour le cas des systèmes magnétiques, l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique et de la densité magnétique comme Von Barth [21] l'a montré. Si nous considérons une situation du magnétisme, l'aimantation va se réduire à une quantité scalaire tout en sachant que $\rho(r) = \rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r)$ et $m(r) = \rho^\uparrow(r) - \rho^\downarrow(r)$, avec $m(r)$ est la densité de magnétisme. Nous pouvons écrire l'équation de Kohn-Sham sous la forme $E[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)]$. L'équation (1.59) peut s'écrire de la forme suivante :

$$E_{KS}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = T_{sm}[\rho] + \underbrace{\int V_{sm}(r)\rho(r)d^3r}_{E_{sm}} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \quad (1.66)$$

Nous pouvons analyser l'Hamiltonien pour une particule avec des potentiels effectifs "spin-up" et "spin-down"

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}\right] \phi_i^{\uparrow\downarrow}(r) = E_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(r) \quad (1.67)$$

où la densité électronique pour un spin est :

$$\rho^{\uparrow\downarrow}(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{\uparrow\downarrow}(r)|^2 \quad (1.68)$$

Nous écrivons aussi l'équation (1.65) qui est différente pour les deux directions de spin et en demandant que la fonctionnelle de l'énergie soit stationnaire pour les petites variations des deux densités de spin :

$$V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + \mu_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) \quad (1.69)$$

Dans le cycle auto-cohérent nous résolvons nos équations pour les deux directions de spin, les densités électroniques sont calculées en peuplant les N états d'énergie les plus bas, obtenus par les deux équations de Kohn-Sham. Après la convergence le moment magnétique est calculé comme $\int m(r)d^3r$ (en unité de magnéton de Bohr) et l'énergie totale peut être calculée à partir de l'équation (1.66).

1.6 L'approximation de la densité locale

L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépend faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . La LDA (Local Density Approximation) doit reproduire au mieux les

caractéristiques physiques de la moyenne sphérique de trou d'échange-corrélation plutôt que de trou lui-même, cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation et donc :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (1.70)$$

Par la suite $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ se sépare en deux contributions à savoir :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (1.71)$$

L'énergie d'échange-corrélation est loin d'être connue, mais le terme d'échange peut être connu exactement car il découle du principe d'exclusion de Pauli, alors nous pouvons développer la vraie énergie d'échange E_x comme :

$$E_x[\rho(r)] = \int \varepsilon_x[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (1.72)$$

Donc la contribution à l'énergie d'échange par électron est donnée par la formule de Dirac [36] :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s}, \text{ Avec } \rho = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad (1.73)$$

L'énergie d'échange est sous la forme :

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (1.74)$$

Par analogie avec l'énergie d'échange, nous exprimons l'énergie de corrélation :

$$E_c[\rho(r)] = \int \varepsilon_c[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (1.75)$$

La question qui se pose à présent, comment expliciter la forme de l'énergie de corrélation par électron ? Ceperly et Alder [37] ont calculé l'énergie d'un gaz électronique uniforme pour un grand nombre des densités en utilisant des techniques Monte-Carlo Quantique pour représenter la fonction d'onde de corrélation. Le comportement de ε_c est connu pour les très basses densités (paramétrisation de Ceperly) [38] et pour les très hautes densités (paramétrisation de Gell-Mann et Brueckner) [39]. Perdew et Zunger [38] ont interpolé une fonction préchoisie entre ces deux limites. Alors la contribution de corrélation par électron est donnée par :

$$\varepsilon_c[\rho(r)] = \begin{cases} A \ln(r_s) + B r_s \ln(r_s) + D r_s & \text{si } r_s \leq 1 \\ \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s} & \text{si } r_s > 1 \end{cases} \quad (1.76)$$

On s'attend à ce que les résultats fournis par une telle approximation ne seront bons que dans le cas où la densité est peu variable, or l'expérience montre le contraire, le prix à payer avec cette approximation est bien qu'elle néglige certains effets relatifs à la non-localité de la densité, comme c'est le cas dans le gap des isolants et des semi-conducteurs. Et étant donné qu'on a à faire à des systèmes magnétiques le terme de corrélation est beaucoup plus faible pour les spins parallèles que pour les spins antiparallèles, donc la séparation de la densité en fonction de spin corrigera notamment l'énergie d'échange et de corrélation.

1.7 L'approximation de la densité locale des spins

Afin de corriger l'erreur sur le terme d'échange et de corrélation dû à la forte corrélation des spins antiparallèles on introduit la LSDA (Local Spin Density Approximation) dans le calcul du terme d'échange et de corrélation E_{xc}^{LSDA} au niveau local. De même, la LSDA repose sur les mêmes hypothèses et permet ainsi de calculer la contribution d'échange et de corrélation à l'énergie totale avec plus de précision, alors dans le cas magnétique nous considérons :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int [\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)] \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (1.77)$$

$\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ est la densité de l'énergie par particule d'un gaz homogène au point r .

Une fois qu'on a pris en compte le spin des électrons dans le cadre de la LSDA, l'équation (1.71) devient :

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \varepsilon_x[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] + \varepsilon_c[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (1.78)$$

La contribution de l'énergie d'échange-corrélation se divise en deux pour le spin up et le spin down d'une manière que l'énergie totale d'échange-corrélation est égale à la somme des quatre termes. De même pour la densité de charge électronique, donc $\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)$. Il existe différents schémas de paramétrisation pour $\varepsilon_{xc}[\uparrow, \downarrow]$ tels que ceux anciens de Dirac [36] et Wigner [40] ou d'autres plus récents, ex : Von Barth-Hedin [21, 41] et Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [42, 43]. Ils conduisent tous à des résultats similaires et obtenus avec une précision numérique de ε_{xc} telle que le calcul du terme E_{xc}^{LSDA} est suffisamment fiable. Notons que l'obtention de $\varepsilon_{xc}[\uparrow, \downarrow]$ ne fait pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation. Des améliorations ont été apportées à l'approximation locale pour introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation, parmi elles la GEA (Gradient Expansion Approximation) qui apporte des résultats moins bons. En revanche la GGA (Generalized Gradient Approximation) [44, 45] qui introduit une combinaison entre les termes locaux en terme de gradient de la densité, donne de meilleures résultats pour les énergies d'atomisation des molécules ainsi que pour les systèmes étendus (cristaux) où les gap énergétiques et les éclatements des bandes dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition sont mieux reproduits.

Chapitre 2

Formalisme relativiste de la méthode d'Orbitales Muffin-Tin Linéarisées

2.1 Importance des effets relativistes

L'approximation Muffin-Tin consiste à représenter le cristal par un réseau des sphères sans recouvrement de rayon s et de volume Ω , centrées sur les différents sites atomiques localisées dans la région interstitielle. Dans chaque sphère le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique, une première approximation de ce potentiel [46] est de le supposer constant dans la région interstitielle. C'est le zéro Muffin-Tin et il est sous la forme :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{si } r \leq s \\ V_{MTz} & \text{si } r > s \end{cases} \quad (2.1)$$

Les fonctions d'ondes électroniques sont représentées par les harmoniques sphériques (fonctions d'ondes augmentées) au niveau des sphères Muffin-Tin, et si on tient compte des interactions spin-orbite, alors nos fonctions sont représentées par les spineurs de Dirac. Dans la zone interstitielle, les fonctions d'ondes, la densité de charge électronique et le potentiel sont développés en séries de Fourier.

Les approximations faites auparavant comme la théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn [33] et celle de Kohn-Sham [34] qui sont très utilisées pour déterminer la structure des bandes pour la plupart des matériaux. Cependant, sont insuffisantes pour expliquer beaucoup de phénomènes liés à l'optique et au magnétisme, aussi bien la LSDA (Local Spin Density Approximation) qui est introduite spécialement pour expliquer le magnétisme des matériaux reste incapable d'expliquer l'anisotropie magnétique ni la position de seuil d'absorption optique de l'or [47], ni l'effet Faraday [1] et Kerr [2] ainsi que le dichroïsme magnétique, et aussi la réduction de symétrie qui est due à l'aimantation. Tous ces phénomènes ne peuvent être expliqués que lorsque on tient compte des effets relativistes et de couplage spin-orbite au niveau des sphères Muffin-Tin, car dans la zone interstitielle la vitesse des électrons est loin d'être égale à la vitesse de la lumière C . Pour en surmonter tous ces problèmes relativistes, on fait appel à la théorie classique des champs où on utilise l'équation de Dirac qui traite les systèmes de particules de spin $\frac{1}{2}$, par ailleurs on cherche à expliquer les phénomènes qui se passent à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, et les particules mises en jeux sont des fermions de spin $\frac{1}{2}$.

2.2 Origine relativiste du spin

Le magnétisme atomique n'est pas bien expliqué qu'après l'introduction d'un moment magnétique propre, indépendamment de tout mouvement de rotation dans l'espace autour d'un centre. L'existence de ce moment magnétique entraîne à son tour l'existence d'un moment cinétique propre, ou intrinsèque, qui a été baptisé spin. Le spin comme on pourra le décrire, est un degré de liberté interne qui n'a pas d'image classique. L'hypothèse de spin de l'électron a été formulée par **Uhlenbeck et Goudsmit** en 1925 pour rendre compte des spectres des atomes complexes. L'existence de spin a été montrée par l'expérience de Stern et Gerlach dans sa version historique, et par l'effet Zeeman anormal. Pour mettre en évidence la nature relativiste de degré de liberté interne que constitue le spin, nous considérons le cas d'une particule libre, un électron pour fixer les idées, cette version première de la théorie est due à Dirac et s'appelle historiquement "la théorie de l'électron de Dirac".

2.2.1 L'équation de Klein-Gordon

Partant d'un Hamiltonien classique pour une particule libre de masse m :

$$H^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4 \quad (2.2)$$

en y faisant la substitution :

$$H \longrightarrow i\hbar\partial_t, \quad p_i \longrightarrow -i\hbar\partial_i \quad (2.3)$$

remplaçons la substitution (2.3) dans l'équation (2.2) et on obtient :

$$-\hbar^2\partial_t^2 = -\hbar^2 c^2 \partial_i^2 + m^2 c^4 \iff \partial_i^2 - \frac{1}{c^2}\partial_t^2 = \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \quad (2.4)$$

appliquons l'équation (2.4) sur la fonction d'onde ψ et on obtient :

$$(\partial_i^2 - \frac{1}{c^2}\partial_t^2 - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2})\psi = 0 \quad (2.5)$$

$\frac{\hbar}{mc}$ qui apparaît dans cette équation est la longueur d'onde Compton de l'électron et vaut environ $0.024\text{\AA}$. L'équation (2.5) s'appelle équation de Klein-Gordon elle conduit à des difficultés de deux ordres :

1. C'est une équation du 2^{ème} ordre par rapport au temps, alors jusqu'ici on a admis que la connaissance de l'état à $t = 0$ suffit de déterminer l'état à tout instant ultérieur.
2. L'équation de Klein-Gordon convient pour une particule de spin nul [48, 49].

La forme linéarisée de l'équation de Klein-Gordon suggère d'introduire les deux combinaisons :

$$\psi_a = \psi + \frac{i\hbar}{mc^2}\partial_t\psi, \quad \psi_b = \psi - \frac{i\hbar}{mc^2}\partial_t\psi \quad (2.6)$$

d'où il résulte que :

$$\psi = \frac{1}{2}(\psi_a + \psi_b), \quad \partial_t\psi = \frac{mc^2}{2i\hbar}(\psi_a - \psi_b) \quad (2.7)$$

Les deux combinaisons peuvent faire penser aux deux composantes d'un spineur de rang 2. En effet si l'on examine la limite non-relativiste [49], on trouve que l'une des composantes est d'ordre 0 en $\frac{v}{c}$, alors que l'autre est de l'ordre 1.

2.2.2 Construction de l'équation de Dirac

Maintenant il s'agit de construire une équation relativiste, qui tient compte des rôles symétriques aux coordonnées d'espace et de temps. En particulier, si l'on maintient l'idée d'une équation d'ordre 1 en temps, les coordonnées doivent également figurer par des dérivées du 1^{er} ordre introduites par la forme linéarisée de l'équation de Klein-Gordon ce qui revient à dire que chaque combinaison ψ_a et ψ_b est en fait elle même un doublet produit [50, 86] finalement une fonction d'onde à quatre composantes. En retenant cette hypothèse de travail, celle-ci est désormais notée ψ_μ , avec $\mu = 1, 2, 3, 4$ tel que :

$$\psi_\mu = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

on posera que la densité de probabilité est :

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{\mu=1}^4 |\psi_\mu(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.9)$$

pour l'équation de Dirac, donc on peut à priori poser la forme suivante :

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{r}, t) = (c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2)\psi(\vec{r}, t) \equiv H_D\psi(\vec{r}, t) \quad (2.10)$$

H_D est l'Hamiltonien de Dirac ; $\vec{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ est un ensemble de trois objets agissant sur des vecteurs à quatre composantes : ce sont des matrices 4*4, tout comme β . $\vec{\alpha}$ et β sont sans dimension physique ; ces matrices mélangent entre elles les quatre composantes ψ_μ . En présence d'un champ des forces statiques associé à l'énergie potentielle $V(\vec{r})$, la généralisation de (2.10) est :

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{r}, t) = [c\vec{\alpha}\vec{p} + V(\vec{r})I + \beta mc^2] \psi(\vec{r}, t) \quad (2.11)$$

Soit, sous sa forme la plus explicite

$$\left[\frac{1}{c}\partial_t + \alpha_i\partial_i + i\frac{mc}{\hbar}\beta \right] \psi(\vec{r}, t) = 0, \text{ avec } i = x, y, z \quad (2.12)$$

l'équation (2.11) peut s'écrire aussi sous forme :

$$\left[i\partial_4 + \alpha_i\partial_i + i\frac{mc}{\hbar}\beta \right] \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.13)$$

Toute la question est maintenant de trouver les matrices $\vec{\alpha}$ et β . Il convient bien sur de maintenir le lien avec l'équation (2.2), la façon d'agir est de faire des manipulations sur l'opérateur entre crochets dans l'équation (2.12) pour lui donner l'allure de l'opérateur apparaissant dans l'équation (2.5), au total il s'agit de trouver la marche à suivre permettant d'écrire des relations entre les matrices $\vec{\alpha}$ et β cherchées et finalement, de les déterminer. Pour exhiber à partir de l'équation (2.12) un premier membre qui ressemble à celui de Klein-Gordon il faut fabriquer des dérivées secondes en temps et en espace, sans autant faire apparaître de dérivées croisées temps-espace ;

compte tenue de la forme $A + B$ de l'opérateur au premier membre de l'équation (2.12), on montre qu'il faut introduire l'opérateur de la forme $A - B$ [86] :

$$i\partial_4 - \alpha_i\partial_i - i\frac{mc}{\hbar}\beta \quad (2.14)$$

et le faire agir sur le premier membre de l'équation (2.13), on obtient :

$$\left[i\partial_4 - \alpha_i\partial_i - i\frac{mc}{\hbar}\beta \right] \left[i\partial_4 + \alpha_k\partial_k + i\frac{mc}{\hbar}\beta \right] \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.15)$$

il suffit maintenant d'expliciter les termes au premier membre, et de jouer avec les indices muets de sommation pour obtenir :

$$\left[-\partial_4^2 - \frac{1}{2}(\alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i)\partial_i\partial_k - i\frac{mc}{\hbar}(\alpha_i\beta + \beta\alpha_i)\partial_i + \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^2\beta^2 \right] \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.16)$$

alors cette équation se réduit à celle de Klein-Gordon à condition que les relations suivantes soient vérifiées :

$$\alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i = 2g_{ik} \iff \alpha_i^2 = 1 \text{ (} i, k = x, y, z \text{) et } \alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i = 0 \text{ si } i \neq k \quad (2.17)$$

et

$$\beta^2 = 1, \alpha_i\beta + \beta\alpha_i = 0 \quad (2.18)$$

les α_i et β sont bien des matrices $4 \otimes 4$ cherchées peuvent s'écrire par bloc $2 \otimes 2$, sachant que les relations (2.17) et (2.18) ne sauraient être satisfaites par des nombres ordinaires. Alors :

$$\alpha_i = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{bmatrix}, \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

où les σ_i sont les matrices de Pauli tel que :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

ici I est la matrice identité $2 \otimes 2$, $I = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ l'ensemble des quatre matrices données par l'équation (2.19) est appelé "représentation standard ou de Pauli", étant entendu qu'il existe une infinité de couple (α_i, β) vérifiant les relations (2.17) et (2.18), déductibles de (2.19) par une transformation unitaire quelconque [50, 86]. On écrit maintenant l'équation de Dirac dans la représentation spinorielle, alors prenant l'expression de p_i dans l'équation (2.3) on la remplace dans l'équation (2.10), et avec quelques réarrangements on aboutit à l'équation suivante :

$$\left(\partial_4 - i\alpha_i\partial_i + \beta\frac{mc}{\hbar} \right) \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.21)$$

on multiplie par β à gauche de l'équation (2.21) et on trouve

$$\left(\beta\partial_4 - i\beta\alpha_i\partial_i + \frac{mc}{\hbar} \right) \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.22)$$

avec :

$$\gamma_4 = \beta \implies \left(\gamma^\mu\partial_\mu + \frac{mc}{\hbar} \right) \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.23)$$

(2.23) est l'équation de Dirac covariante dans la représentation de spin avec :

$$\gamma_i = -i\beta\alpha_i = i\alpha_i\beta \quad (2.24)$$

$$\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 2g^{\mu\nu}, \quad \{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 0 \text{ si } \mu \neq \nu \quad (2.25)$$

et on peut trouver une équation analogue à celle de schrödinger sans oublier de mettre les unités naturelles égales à 1, c-à-d $\hbar = c = 1$ et à partir de l'équation (2.10) :

$$-\partial_4\psi(\vec{r}, t) = (\gamma^4\gamma^i\partial_i + m\gamma^4)\psi(\vec{r}, t) \quad (2.26)$$

En tout cas, dans cette représentation, H_D s'écrit :

$$H_D = \begin{bmatrix} mc^2I & c\sigma_i p_i \\ c\sigma_i p_i & -mc^2I \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

Notons que le carré de H_D n'est autre que la matrice $(m^2c^2 + p^2c^2)I$, résultant du fait que l'on a imposé à ψ_μ de satisfaire l'équation (2.5). On va maintenant établir le premier résultat de la théorie de Dirac, à savoir l'apparition naturelle du spin sans aucun apport supplémentaire, il s'agit de montrer que l'opérateur :

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\Sigma} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

fournir le degré de liberté de spin. La base de l'argument consiste à montrer que le vecteur :

$$\vec{J} = \vec{L} + \frac{\hbar}{2}\vec{\Sigma} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.29)$$

qui se veut être un moment cinétique puisqu'il incorpore déjà le moment cinétique orbital, est effectivement une constante de mouvement lorsque le Hamiltonien est celui qui figure au second membre de l'équation (2.11) soit alors :

$$H_D = [c\vec{\alpha}\vec{p} + V(\vec{r})I + \beta mc^2] \quad (2.30)$$

le terme de l'énergie potentielle est proportionnelle à la matrice identité : il commute donc avec les matrices $\vec{\alpha}$ et β , étant à symétrie sphérique, il commute avec $\vec{L}$. Il en résulte :

$$[\vec{J}, H_D] = [\vec{J}, c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2] \quad (2.31)$$

$$\vec{L} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} (\vec{r} \wedge \vec{p}) \quad (2.32)$$

2.2.3 Equation de Dirac dans un champ électromagnétique

Comme précédemment, le passage de l'équation de Dirac à une particule libre vers celle à une particule chargée dans un champ électromagnétique $\vec{\varepsilon}, \vec{B}$ se fait par les substitutions suivantes :

$$\begin{cases} i\hbar\partial_t \rightarrow i\hbar\partial_t - eU \\ -i\hbar\partial_i \rightarrow -i\hbar\partial_i - eA_i \end{cases} \quad (2.33)$$

Où A_i et U sont respectivement le potentiel vecteur et le potentiel électrique du champ électromagnétique. En remplaçant le quadrivecteur énergie impulsion par le quadrivecteur quantité de mouvement

$$\pi_\mu = P_\mu - eA_\mu \quad (2.34)$$

Où A_μ est le quadrivecteur potentiel vecteur, l'équation (2.10) devient dans ces conditions :

$$(i\hbar\partial_t - eU)\psi(\vec{r}, t) = \left[c\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A}) - \beta mc^2 \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (2.35)$$

L'Hamiltonien de Dirac devient donc :

$$H_D = c\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A}) - \beta mc^2 + eU \quad (2.36)$$

De la même manière que pour la particule libre dans la représentation spin-position. Ici nous introduisons les spineurs à deux composantes :

$$\psi = \begin{pmatrix} \zeta \\ \chi \end{pmatrix} \text{ avec } \zeta = \begin{pmatrix} \zeta_1 \\ \zeta_2 \end{pmatrix} \text{ et } \chi = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

on obtient un système d'équations couplées :

$$\begin{cases} i\hbar\partial_t\zeta = c\vec{\sigma}(\vec{p} - e\vec{A})\chi + (mc^2 + eU)\zeta \\ i\hbar\partial_t\chi = c\vec{\sigma}(\vec{p} - e\vec{A})\zeta + (eU - mc^2)\chi \end{cases} \quad (2.38)$$

Ainsi la théorie relativiste de Dirac contient en soi le spin électronique [50]. En outre comme annoncé plus haut, elle fournit la valeur du facteur gyro-magnétique $g_c = 2$, comme on le voit en prenant la limite non relativiste pour une particule libre en présence d'un champ magnétique, cette limite fournit le Hamiltonien :

$$H_{c \rightarrow \infty} = \frac{1}{2}(\vec{p} - e\vec{A})^2 - \frac{e\hbar}{2m}\vec{\Sigma}\vec{B} + eU \quad (2.39)$$

appelé Hamiltonien de Pauli, le couplage magnétique est $-\frac{e}{m}\vec{S}\vec{B}$ fait ressortir le moment magnétique $\vec{\mu} = \frac{e}{m}\vec{S}$, soit

$$\vec{\mu} = 2\frac{e\hbar}{2m}\vec{S} \longleftrightarrow g_c = 2 \quad (2.40)$$

2.3 Méthodes de calcul de structure de bande

Le calcul de structure de bande fait l'objet de beaucoup de travaux, plusieurs méthodes sont utilisées, et des approximations pour parvenir à résoudre le problème de bande d'énergie. Dans cette section, nous allons citer brièvement quelques méthodes dans le cadre de modèle théorique ou ab initio, qui utilise uniquement des constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour calculer la structure de bande et les autres propriétés physiques du système étudié. Ce modèle englobe trois classes principales :

1. Les méthodes traditionnelles peuvent être divisées en ceux qui expriment les fonctions d'ondes en tant que combinaisons linéaires de certaines fonctions de base, telles que les ondes planes ou les orbitales atomiques. Dans cette classe, figurent la méthode des liaisons fortes, la méthode de OPW (Orthogonalized Plane Waves) pour les matériaux aux orbitales délocalisées et la méthode dite "hybride" dans le cas des métaux de transition.
2. Les méthodes cellulaires telles que APW (Augmented Plan Waves), la méthode de Korringa [51], Kohn et Rostoker KKR [52] et l'approximation de la sphère atomique ASA (Atomic Sphere Approximation), cette dernière est l'une des premières méthodes de calcul de la bande d'énergie proposée par Wigner-Seitz en 1933 [53, 54], où ils ont divisé le cristal en polyèdre de cellules de Wigner-Seitz de telle manière que le potentiel soit à symétrie sphérique. La solution de l'équation de Schrödinger est donnée par l'expression :

$$\phi_{lm}(E, r) \equiv u_l(E, r) i^l Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.41)$$

l, m sont des nombres quantiques, $u_l(E, r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde pour un électron de valence peut être représentée par des ondes partielles tel que :

$$\psi_{\vec{k}}(r, E) = \sum_{lm} C_{lm}(\vec{k}) \sum_R e^{i\vec{k}\vec{R}} \theta(r - R) \phi_{lm}(E, r - R) \quad (2.42)$$

où $\vec{R}$ est le vecteur de réseau, $\theta(r - R)$ est une fonction égale à l'unité à l'intérieur de la cellule située à l'origine et nulle à l'extérieur. Cela avec la prise en compte de la relation de Bloch :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

Cette méthode a été rarement utilisée pendant 40 années à cause que des conditions aux limites des cellules de Wigner-Seitz ne sont presque jamais satisfaites. Pour surmonter ces difficultés, Slater en 1937 [55] a proposé d'utiliser les sphères Muffin-Tin où bien la méthode des ondes planes augmentées APW, qui a été largement utilisée pour calculer les propriétés électroniques des solides.

3. Les méthodes linéaires conçues par Anderson [46] sont caractérisées par l'utilisation d'une base des fonctions indépendantes de l'énergie construite à partir des ondes partielles et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie, et elles combinent ainsi les ingrédients des méthodes des bases fixes et celles des ondes partielles pour dépasser les insuffisances rencontrées. Parmi elles la méthode linéarisée des ondes planes augmentées (LAPW) et la méthode LMTO utilisée dans le cadre de ce travail dont les principales caractéristiques seront détaillées dans le paragraphe suivant.

2.4 La méthode des Orbitales Muffin-Tin Linéarisées

La méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals) est utilisée pour étudier la structure de bande des système aux spins polarisés comme le système ferromagnétique étudié dans ce travail.

Elle consiste à exprimer la fonction d'onde du cristal comme une combinaison linéaire des orbitales muffin-tin relativistes puis résoudre l'équation de Dirac avec un potentiel dépendant du spin. Les demandes de matériels informatiques destinés pour les calculs de cette méthode deviennent comparables aux méthodes originales d'APW et de KKR. La situation devient beaucoup plus simple si nous utilisons les orbitales Muffin-Tin indépendantes de l'énergie [46]. Pour commencer, nous considérons une sphère atomique unité de sorte que le potentiel est sous la forme de l'équation (2.1). La fonction d'onde d'un électron satisfera l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien en coordonnées sphériques, ainsi la fonction d'onde radiale est sous la forme :

$$\phi_l(r, E) = \begin{cases} u_l(r, E) & \text{si } r \leq s \\ \left[\frac{D_l+l+1}{2l+1} \left(\frac{r}{s}\right)^l + \frac{l-D_l}{2l+1} \left(\frac{r}{s}\right)^{-l-1} \right] u_l(s, E) & \text{si } r > s \end{cases} \quad (2.44)$$

D'après l'hypothèse de Wigner-Seitz en 1933 [53], les cellules sont remplacées dans l'approximation ASA (Atomic Sphere Approximation) par des sphères de volume équivalent aux cellules de Wigner-Seitz et les conditions aux limites sont remplacées par celles spécifiées par les dérivées logarithmiques radiales définies par :

$$D_l(E) = s \frac{u'_l(E, s)}{u_l(E, s)} \quad (2.45)$$

Le rayon de la sphère est défini par la condition $s = (\frac{3\Omega_0}{4\pi})^{\frac{1}{3}}$; Ω_0 est le volume de la cellule de Wigner-Seitz. Les fonctions (2.44) ne sont pas utilisées comme des fonctions de base du moment que la solution pour $r > s$ contient une fonction d'onde divergente. Par conséquent, nous écrivons de nouvelles fonctions :

$$\bar{\phi}_l(r, D) = \begin{cases} \phi_l(r, D) - \frac{D+l+1}{2l+1} \frac{\phi_l(s, D)}{\phi_l(s, l) \phi_l(r, l)} & \text{si } r \leq s \\ \frac{l-D}{2l+1} \left(\frac{r}{s}\right)^{-l-1} \phi_l(s, D) & \text{si } r > s \end{cases} \quad (2.46)$$

Cette expression est obtenue à partir de l'équation (2.44) en soustrayant la fonction d'onde divergente $\frac{D+l+1}{2l+1} \left(\frac{r}{s}\right)^l$. Pour $r \leq s$ l'expression $\left(\frac{r}{s}\right)^l$ est remplacée par $\frac{\phi_l(r, l)}{\phi_l(s, l)}$, le terme d'énergie E est remplacé par la dérivée logarithmique D . Ceci peut toujours être fait si le nombre de nœuds de la fonction d'onde est connu, jusqu'à présent la fonction (2.46) n'est pas la solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère atomique. Par conséquent, nous pouvons l'utiliser pour écrire la fonction de base

$$\bar{\phi}_{lm}(r, D) = {}^l Y_{lm}(\hat{r}) \bar{\phi}_l(r, D) \quad (2.47)$$

Maintenant, pour former le cristal on utilise l'approximation ASA, et pour la simplicité, nous considérons un atome par unité cellulaire et en dérivant la fonction de base. Il est nécessaire d'inclure toutes les queues des fonctions contribuant dans la sphère centrale venant des positions situées à R , nous écrivons la fonction d'onde en somme de Bloch

$$\chi_{lm}^{\vec{k}}(r, D) = \sum_{R \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} \bar{\phi}_{lm}(r - R, D) \quad (2.48)$$

la contribution venant de k position située en R est :

$$\bar{\phi}_{lm}(r - R, D) = {}^l_i Y_{lm}(\hat{r} - \hat{R}) \left| \frac{r - R}{s} \right|^{-l-1} \frac{l - D}{2l + 1} \phi_l(r, D) \quad (2.49)$$

et en utilisant le théorème d'additivité [56]

$$\begin{aligned} i^l Y_{lm}(\hat{r} - \hat{R}) \left| \frac{r - R}{s} \right|^{-l-1} &= 4\pi \sum_{l''m''l'm'}^{l''=l+l'} C_{lm'l'm''} \frac{(2l'' - 1)!!}{(2l - 1)!!(2l' + 1)!!} \otimes \\ &\otimes (-i)^{l''} \left(\frac{R}{s} \right)^{-l''-1} Y_{l''m''}^*(\hat{R}) \left(\frac{r}{s} \right)^{l'} i^{l'} Y_{l'm'}(\hat{r}) \end{aligned} \quad (2.50)$$

pour que cette équation soit continue et dérivable sur la surface de la sphère, nous devons effectuer une augmentation, i.e on utilise $\frac{\phi'_l(r, l')}{\phi'_l(s, l')}$ au lieu de $\left(\frac{r}{s} \right)^{l'}$ dans l'équation (2.50). Finalement nous avons la fonction de base :

$$\begin{aligned} \chi_{lm}^{\vec{k}}(r, D) = & \begin{cases} \phi_{lm}(r, D) - \phi_l(s, D) \frac{l-D}{2l+1} \sum_{l'm'} \left[S_{l'm'lm}^{\vec{k}} - \frac{l+1+D}{1-D} 2(2l+1) \delta_{l'm'lm} \right] \otimes \\ \quad \otimes \phi_{l'm'}(r, l') \frac{1}{\phi_{l'}(s, l') 2(2l'+1)} \quad \text{si } r \leq s \\ \phi_l(s, D) \frac{l-D}{2l+1} \left[i^l Y_{lm}(r) \left(\frac{r}{s} \right)^{-l-1} + \sum_{l'm'} S_{l'm'lm}^{\vec{k}} i^{l'} Y_{l'm'}(\hat{r}) \left(\frac{r}{s} \right)^{l'} \frac{1}{2(2l'+1)} \right] \quad \text{si } r > s \end{cases} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Les $S_{l'm'lm}^{\vec{k}}$ sont les constantes de structure définies comme suit :

$$S_{l'm'lm}^{\vec{k}} = \sum_{R \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} S_{l'm'lm}(R) \quad (2.52)$$

$$S_{l'm'lm}(R) = -\frac{8\pi(2l + 2l' - 1)!!}{(2l - 1)!!(2l' - 1)!!} \sum_{l''m''}^{l''=l+l'} C_{lm'l'm''} (-i)^{l''} \left(\frac{R_s}{s} \right)^{-l''-1} Y_{l''m''}(\hat{R}) \quad (2.53)$$

et $C_{lm'l'm''}$ sont les coefficients de Gaunt, tel que :

$$C_{lm'l'm''} = \int Y_{lm}(\hat{r}) Y_{l'm'}^*(\hat{r}) d\Omega \quad (2.54)$$

L'équation (2.51) sont les orbitales Muffin-Tin, les fonctions obtenues peuvent être utilisées comme des fonctions de base. L'équation de Schrödinger est remplacée par l'équation de Dirac en tenant compte des effets relativistes, alors la solution de l'équation de Dirac est :

$$\phi_{k\mu}(r, E) = i^l Z_{k\mu}(\hat{r}) \phi_k(r, E) \quad (2.55)$$

lm sont des nombres quantiques simples tandis que $k\mu$ sont des nombres quantiques relativistes, $\phi_k(r, E)$ est la matrice de la solution radiale, donc :

$$\phi_k(r, E) = \begin{pmatrix} g_k(r, E) \\ i f_k(r, E) \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

$Z_{k\mu}(\hat{r})$ est la matrice de couplage spin-orbite tel que :

$$Z_{k\mu}(\hat{r}) = \begin{pmatrix} \chi_k^\mu(\hat{r}) & 0 \\ 0 & \chi_k^\mu(\hat{r}) \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

$$\chi_k^\mu(\hat{r}) = \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} C_{l,\mu-m,\frac{1}{2},m}^{j\mu} Y_{l,\mu-m}(\hat{r}) \chi(m) \quad (2.58)$$

$C_{l,\mu-m,\frac{1}{2},m}^{j\mu}$ sont les coefficients de Clebsch-Gordon, $Y_{lm}(\hat{r})$ sont les harmoniques sphériques, et j est la valeur propre de l'opérateur moment orbitale total $j = l + \pm\frac{1}{2}$.

$$\chi(\uparrow) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi(\downarrow) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

(2.59) sont les spineurs de Pauli. Les fonctions d'ondes radiales sont normalisées dans la sphère de rayon s tel que :

$$\langle \phi_k(r, E) | \phi_k(r, E) \rangle = \int_0^s dr r^2 (g_k^2(r, E) + f_k^2(r, E)) = 1 \quad (2.60)$$

l'analogue relativiste de la dérivée logarithmique pour la fonction d'onde radiale $\phi_k(r, E)$ a la forme :

$$D_k(E) = s \frac{cf_k(s, E)}{g_k(s, E)} - k - 1 \quad (2.61)$$

supposant que $E = V_{MTz} = 0$ dans la région interstitielle, ici les équations radiales de Dirac pour un électron libre sont :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} + \frac{1-k}{r} \right) \tilde{f}_k(r) &= 0 \\ \left(\frac{d}{dr} + \frac{1+k}{r} \right) \tilde{g}_k(r) - c\tilde{f}_k(r) &= 0 \end{aligned} \quad (2.62)$$

ont les solutions suivantes [57] :

$$\tilde{\phi}_k(r, D) = \begin{pmatrix} g_k(D, r) \\ if_k(D, r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{r}{s}\right)^k \\ i \frac{(2k+1)}{cs \left(\frac{r}{s}\right)^{k-1}} \end{pmatrix}, \quad D = k \quad (2.63)$$

$$\tilde{\phi}_k(r, D) = \begin{pmatrix} g_k(D, r) \\ if_k(D, r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{r}{s}\right)^{-k-1} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad D = -k - 1 \quad (2.64)$$

et

$$\tilde{\phi}_{k\mu}(r, D) = i^l Z_{k\mu}(\hat{r}) \tilde{\phi}_k(r, D) \quad (2.65)$$

généralement l'expression utilisée pour les solutions singulières à l'origine de l'équation (2.63) ont la forme :

$$\tilde{\phi}_{k\mu}(r, -l-1) = i^l Z_{k\mu}(\hat{r}) \begin{pmatrix} \left(\frac{r}{s}\right)^{-l-1} \\ i \frac{(-l-1+k+1)}{cs \left(\frac{r}{s}\right)^{-l-1}} \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

et pour les solutions régulières à l'origine de l'équation (2.64) :

$$\tilde{\phi}_{k\mu}(r, l) = i^l Z_{k\mu}(\hat{r}) \begin{pmatrix} \left(\frac{r}{s}\right)^l \\ i \frac{(1+k+1)}{cs \left(\frac{r}{s}\right)^{l-1}} \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

ainsi dans la région interstitielle, la solution de l'équation de Dirac est continue à la surface, donc la solution à l'intérieur et l'extérieur de la sphère sera :

$$\phi_{k,\mu}(r, D) = i^l Z_{k\mu}(\hat{r}) \otimes \begin{cases} \begin{pmatrix} g_k(D, r) \\ i f_k(D, r) \end{pmatrix} & \text{si } r \leq s \\ \left(\frac{D+l+1}{2l+1} \tilde{\phi}_k(r, l) + \frac{l-D}{2l+1} \tilde{\phi}_k(r, -l-1) \right) g_k(s, D) & \text{si } r > s \end{cases} \quad (2.68)$$

par analogie avec l'équation (2.46), nous écrivons les nouvelles fonctions en soustrayant la fonction d'onde divergente de la solution de l'équation de Dirac à l'intérieur et l'extérieur de la sphère Muffin-Tin :

$$\phi_{k,\mu}(r, D) = i^l Z_{k\mu}(\hat{r}) \otimes \begin{cases} \phi_k(r, D) - \frac{D+l+1}{2l+1} \frac{g_k(s, D)}{g_k(s, l)} \tilde{\phi}_k(r, l) & \text{si } r \leq s \\ \frac{l-D}{2l+1} \tilde{\phi}_k(r, -l-1) g_k(s, D) & \text{si } r > s \end{cases} \quad (2.69)$$

nous utilisons ces fonctions en formant les sommations de Bloch

$$\chi_{k\mu}^{\vec{k}}(r, D) = \sum_R e^{i\vec{k}\vec{R}} \bar{\phi}_{k\mu}(r - R, D) \quad (2.70)$$

De la même manière nous augmentons la queue de la fonction, en utilisant le théorème généralisé de l'additivité [56]

$$i^l Z_{k\mu}(\hat{r}) \tilde{\phi}_k(|r - R|, -l-1) = \sum_{k'\mu'} i^{l'} Z_{k'\mu'}(\hat{r}) \tilde{\phi}_{k'}(r, l') \frac{S_{k'\mu'k\mu}(R)}{-2(2l'+1)} \quad (2.71)$$

où

$$\begin{aligned} S_{k'\mu'k\mu}(R) = & \sum_{lm'l'm''m'''}^{l''=l+l'} \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{4\pi(2l''-1)!!}{(2l-1)!!(2l'-1)!!} C_{l',\mu'-m,\frac{1}{2},m}^{j'\mu'} C_{l''m''l'm'lm} \\ & \otimes (-i)^{l''} \left(\frac{R}{s}\right)^{-l''-1} Y_{l''m''}^*(R) C_{l,\mu-m,\frac{1}{2},m} \end{aligned} \quad (2.72)$$

et les $C_{l''m''l'm'lm}$ sont aussi les coefficients de Gaunt. Maintenant, nous effectuons l'augmentation par analogie avec le cas non-relativiste pour obtenir l'expression exacte des orbitales Muffin-Tin relativistes à l'intérieur de la sphère centrale

$$\begin{aligned} \chi_{k\mu}^{\vec{k}}(r, D) = & i^l Z_{k\mu}(\hat{r}) \phi_k(r, D) - \frac{D-l}{2l+1} g_k(s, D) \sum_{k'\mu'} i^{l'} Z_{k'\mu'}(\hat{r}) \phi_{k'}(r, l') \frac{1}{g_k(s, l')} \left(-\frac{1}{2} \frac{1}{2l'+1}\right) \\ & \otimes \left(S_{k'\mu'k\mu} - \delta_{k'\mu'k\mu} \frac{D+l+1}{D-1} 2(2l+1) \right) \end{aligned} \quad (2.73)$$

ici

$$S_{k'\mu'k\mu} = \sum_{R \leq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} S_{k'\mu'k\mu}(R) \quad (2.74)$$

$\Rightarrow$

$$S_{k'\mu'k\mu} = \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} C_{l',\mu'-m,\frac{1}{2},m}^{j'\mu'} S_{l',\mu'-m,l,\mu-m}^{\vec{k}} C_{l,\mu-m,\frac{1}{2},m}^{j\mu} \quad (2.75)$$

$S_{l'm'lm}^k$ sont les constantes de structure, maintenant pour en décrire avec plus de détails la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals), on utilise les orbitales (2.51) avec leurs analogues relativistes (2.73) comme fonction d'essai dans la méthode variationnelle de Ritz pour trouver la combinaison linéaire des orbitales Muffin-Tin. Cela conduit à

$$\det | \langle \chi_{l'm'}^{\vec{k}}(r - R'_I) | H - E | \chi_{l'm'}^{\vec{k}}(r - R'_I) \rangle | = 0 \quad (2.76)$$

2.4.1 Les fonctions de base

Représentons la fonction d'onde radiale de base comme un développement en série de Taylor au voisinage d'un point arbitraire E_ν et limitons nous au terme linéaire [58]

$$\phi(D, r) = \phi_\nu(r) + \omega(D) \dot{\phi}_\nu(r) \quad (2.77)$$

où

$$\phi_\nu(r) \equiv u_l(E_\nu, r); \quad \dot{\phi}_\nu(r) \equiv \left. \frac{\partial u_l(E, r)}{\partial E} \right|_{E=E_\nu}$$

Les fonctions $\phi_\nu(r)$ sont normalisées à l'unité à l'intérieur de la sphère de rayon s . le coefficient $\omega(D)$, tout comme $\phi(D, r)$, dépendent de la dérivée logarithmique. Alors

$$\omega(D) = - \frac{\phi_\nu(s)}{\dot{\phi}_\nu(s)} \frac{D - D_\nu}{D - D_{\dot{\nu}}} \quad (2.78)$$

Donc

$$\begin{cases} D_\nu = S \frac{\phi'_\nu(s)}{\phi_\nu(s)} \\ D_{\dot{\nu}} = S \frac{\dot{\phi}'_\nu(s)}{\dot{\phi}_\nu(s)} \end{cases} \quad (2.79)$$

L'amplitude de la fonction (2.77) sur la surface de la sphère $\phi(D, s) \equiv \phi(D)$ est défini par :

$$\phi(D) = \phi_\nu(s) \frac{D_\nu - D_{\dot{\nu}}}{D - D_{\dot{\nu}}} \quad (2.80)$$

Dans l'ensemble des fonctions de base

$$\phi_{lm}(D, r) = i^l Y_{lm}(\hat{r}) \phi_l(D, r) \quad (2.81)$$

Les éléments de la matrice de l'Hamiltonien et ceux de la matrices de recouvrement à l'intérieur de la sphère ont évidemment la forme :

$$\langle \phi_{l'm'}(D') | H - E_\nu | \phi_{lm}(D) \rangle = \delta_{l'm'lm} \omega_l(D) \quad (2.82)$$

$$\langle \phi_{l'm'(D')} | \phi_{lm}(D) \rangle = \delta_{l'm'lm} \left(1 + \langle \dot{\phi}_{\nu l}^2 \rangle \omega_l(D) \right) \quad (2.83)$$

Dans ce qui suit nous utilisons les notations abrégées : $\phi_\nu \equiv \phi_\nu(s)$; $\dot{\phi}_\nu \equiv \dot{\phi}_\nu(s)$.

Jusqu'à présent nous avons toujours considéré l'unité sphérique. Etant donné qu'on a affaire à des cristaux, l'influence de chaque sphère sur le spectre d'énergie sera défini par la combinaison des paramètres potentiels [58], par exemple : D_ν , $s\phi_\nu^2$, $s\phi_\nu\dot{\phi}_\nu$ et $\langle \dot{\phi}_\nu^2 \rangle$. Cependant, les trois premiers paramètres dépendent considérablement du choix de E_ν , par conséquent, dans la pratique il est convenable d'utiliser $\omega(D_1)$, $s\phi^2(D_1)$ et $\phi(D_1)/\phi(D_2)$, où $D_1 = -l - 1$, $D_2 = l$. En effet, la transition du premier ensemble de paramètres au deuxième avec D_1 et D_2 signifie que nous devons utiliser une sécante de l'énergie plutôt qu'une tangente. Ceci peut ramener à des résultats divers, mais dans la plupart des cas les différences sont mineurs. Il semble plus facile d'utiliser la deuxième combinaison des paramètres. Notez que dans ce cas les équations (2.77) et (2.79) acquièrent les formes suivantes, respectivement :

$$\phi_l(r, D) = \frac{\omega_l(D) - \omega_l(-l-1)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} \phi_l(l, r) + \frac{\omega_l(D) - \omega_l(l)}{\omega_l(-l-1) - \omega_l(l)} \phi(-l-1, r) \quad (2.84)$$

$$\frac{\omega_l(D) - \omega_l(-l-1)}{\omega_l(D) - \omega_l(l)} = \frac{\phi_l(s, -l-1)}{\phi_l(s, l)} \frac{(D+l+1)}{(D-l)} \quad (2.85)$$

$$\phi_l(s, D) = \frac{(2l+1)\phi_l(s, -l-1)\phi_l(s, l)}{(D+l+1)\phi_l(s, -l-1) - (D-l)\phi_l(s, l)} \quad (2.86)$$

On peut également montrer que

$$\frac{\omega_l(D) - \omega_l(-l-1)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} = \frac{(D+l+1)}{(2l+1)} \frac{\phi_l(s, D)}{\phi_l(s, l)} \quad (2.87)$$

$$\frac{\omega_l(l) - \omega_l(D)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} = \frac{(l-D)}{(2l+1)} \frac{\phi_l(s, D)}{\phi_l(s, -l-1)} \quad (2.88)$$

Alors, dans l'approximation d'Andersen [46], les orbitales Muffin-Tin équation (2.51) deviennent

$$\chi_{lm}^{\vec{k}}(r, D) \simeq \frac{\omega_l(l) - \omega_l(D)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} \chi_{lm}^{\vec{k}} = \alpha_l(D) \chi_{lm}^{\vec{k}}(r) \quad (2.89)$$

où l'orbitale Muffin-Tin $\chi_{lm}^{\vec{k}}(r)$ ne dépend pas de l'énergie

$$\chi_{lm}^{\vec{k}}(r) = \phi_{lm}(r, -l-1) - \phi_l(s, -l-1) \sum_{l'm'} S_{l'm'lm}^{\vec{k}} \frac{\phi_{l'm'}(r, l')}{2(2l'+1)\phi_{l'}(s, l')} \quad (2.90)$$

Ici, les $S_{l'm'lm}^{\vec{k}}$ sont les constantes de structure (2.52) qui peuvent être représentées par : [46]

$$S_{l'm'lm}^{\vec{k}} = g_{l'm'lm} \Sigma_{\lambda\mu}^{\vec{k}}$$

où $\lambda = l' + l$; $\mu = m' - m$

$$g_{l'm'lm} = (-1)^{m+1} 2 \left\{ \frac{(2l'+1)(2l+1)}{2\lambda+1} \frac{(\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)!}{(l'+m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\Sigma_{\lambda\mu}^{\vec{k}} = \sum_{R \leq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} \left(\frac{s}{R} \right)^{\lambda+1} \left[\sqrt{4\pi} i^\lambda Y_{\lambda\mu}(\hat{R}) \right]^*$$

L'équation (2.90) est la somme des queues venant de tous les autres atomes du cristal. La représentation des orbitales Muffin-Tin comme produit de $\alpha_l(D)$ et les orbitales indépendantes de l'énergie est très commode, ceci ne cause aucun changement dans les énergies propres mais elle affecte plutôt la normalisation des fonctions d'ondes.

2.4.2 Les matrices Hamiltonien et de recouvrement

L'équation (2.90) peut être écrite comme

$$\chi_{lm}^{\vec{k}}(D_{l_2}, r) = \phi_{lm}(D_{l_2}, r) - \sum_{l'm'} \frac{\phi_{l'm'}(l', r)}{\omega_{l'}(D_{l'_2}) - \omega_{l'}(l')} T_{l'm'lm}^{\vec{k}} \quad (2.91)$$

ici, D_{l_2} est la dérivée logarithmique arbitraire, n'est pas égale à l , et $T_{l'm'lm}^{\vec{k}}$ est une matrice, tel que

$$T_{l'm'lm}^{\vec{k}}(D_{l'_2}, D_{l_2}) = \sqrt{\frac{s}{2}} \phi_{l'}(s, D_{l'_2}) \left\{ -2(2l+1) \frac{D_{l_2} + l + 1}{D_{l_2} - 1} + S_{l'm'lm}^{\vec{k}} \right\} \sqrt{\frac{s}{2}} \phi_l(s, D_{l_2}) \quad (2.92)$$

si la valeur $D_{l_2} = D_{l_\nu}$ est utilisée, l'expression pour la fonction de base de la LMTO devient

$$\chi_{lm}^{\vec{k}}(D_{l_\nu}, r) = \phi_{lm}(D_{l_\nu}, r) + \sum_{l'm'} \frac{\phi_{l'm'}(l', r)}{\omega_{l'}(l')} T_{l'm'lm}^{\vec{k}} \quad (2.93)$$

La matrice (2.92) se simplifie :

$$T_{l'm'lm}^{\vec{k}} = \sqrt{\frac{s}{2}} \phi_{l'}(s, D_{l'_\nu}) \left[P_l(D_{l_\nu}) \delta_{lm'l'm'} - S_{l'm'lm}^{\vec{k}} \right] \sqrt{\frac{s}{2}} \phi_l(s, D_{l_\nu}) \quad (2.94)$$

où :

$$P_l(D_{l_\nu}) = -2(2l+1) \frac{D_{l_\nu} + l + 1}{D_{l_\nu} - l} \quad (2.95)$$

Les matrices Hamiltonien et de recouvrement du problème aux valeurs propres de la LMTO

$$H - EO = 0 \quad (2.96)$$

sont alors :

$$H_{l'm'lm}^{\vec{k}} = \langle \chi_{l'm'}^{\vec{k}} | H | \chi_{lm}^{\vec{k}} \rangle = H_{l'}^{(1)} \delta_{l'm'lm} + (H_{l'}^{(2)} + H_l^{(2)}) T_{l'm'lm}^{\vec{k}} + \sum_{l''m''} T_{l'm'l''m''}^{\vec{k}} H_{l''m''}^{(3)} T_{l''m''lm}^{\vec{k}} \quad (2.97)$$

$$O_{l'm'lm}^{\vec{k}} = \langle \chi_{l'm'}^{\vec{k}} | \chi_{lm}^{\vec{k}} \rangle = O_{l'}^{(1)} \delta_{l'm'lm} + (O_{l'}^{(2)} + O_l^{(2)}) T_{l'm'lm}^{\vec{k}} + \sum_{l''m''} T_{l'm'l''m''}^{\vec{k}} O_{l''}^{(3)} T_{l''m''lm}^{\vec{k}} \quad (2.98)$$

où

$$\begin{aligned} O_l^{(1)} &= 1; \\ O_l^{(2)} &= \omega_l^{-1}(l); \\ O_l^{(3)} &= \omega_l^{-2}(l) + \langle \phi_{l\nu}^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.99)$$

et

$$\begin{aligned} H_l^{(1)} &= E_{l\nu} O_l^{(1)}; \\ H_l^{(2)} &= \frac{1}{2} + E_{l\nu} O_l^{(2)}; \\ H_l^{(3)} &= \omega_l^{-1}(l) + E_{l\nu} O_l^{(3)} \end{aligned} \quad (2.100)$$

Dans ces expressions, les composantes $S_{l'm'lm}^0$, $S_{l'm'lm}^1$ et $S_{l'm'lm}^2$ des équations (2.97) et (2.98) sont considérées être des intégrales à un, deux et trois centres, respectivement. Les équations (2.97) et (2.98) sont des expressions fondamentales de la méthode LMTO dans l'approximation de la sphère atomique (LMTO-ASA). Pour la méthode LMTO-ASA, quand les fonctions de base (les orbitales Muffin-Tin sont indépendantes de l'énergie) sont choisies correctement, alors les intégrales multi centrées sont facilement calculables à partir des matrices correspondantes.

2.4.3 La fonction d'onde de l'électron de valence dans le cristal

Supposons que $E_{j\vec{k}}$ est la valeur propre qui correspond au vecteur propre $C_{lm}^{j\vec{k}}$ obtenue par la résolution de l'équation (2.96) séculaire. Alors la fonction d'onde de l'électron de valence peut être écrite comme :

$$\psi_{j\vec{k}}(r) = \sum_{lm} C_{lm}^{j\vec{k}} \chi_{lm}^{\vec{k}}(r, D_{l\nu}) \quad (2.101)$$

Substituons l'expression (2.93) pour $\chi_{lm}^{\vec{k}}(r, D_{l\nu})$

$$\psi_{j\vec{k}}(r) = \sum_{lm} \left[\pi_{lm}^{j\vec{k}} \phi_{lm\nu}(r) + \Omega_{lm}^{j\vec{k}} \dot{\phi}_{lm\nu}(r) \right] \quad (2.102)$$

où

$$\pi_{lm}^{j\vec{k}} = C_{l'm'}^{j\vec{k}} + \omega_l^{-1}(l) \sum_{l'm'} T_{lm'l'm'}^{\vec{k}} C_{l'm'}^{j\vec{k}} \quad (2.103)$$

et

$$\Omega_{lm}^{j\vec{k}} = \sum_{l'm'} T_{lm'l'm'}^{\vec{k}} C_{l'm'}^{j\vec{k}} \quad (2.104)$$

Les expressions de la fonction d'onde sont exactes [46] dans le terme $(E - E_\nu)$, quand le vecteur propre $C_{lm}^{j\vec{k}}$ et l'énergie propre correspondante E_{jk} sont déterminés dans $(E - E_\nu)^3$. Pour pouvoir écrire $\psi_k(E_j, r)$ également à l'intérieur de $(E - E_\nu)^3$ on peut substituer $\phi_{lm}(r, -l-1)$ dans l'équation (2.101) par les orbitales Muffin-Tin dépendantes de l'énergie exacte (voir 2.51).

2.4.4 La matrice densité

Si les calculs de SP-LMTO (Spin Polarized LMTO) sont performants, la solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère prend un indice supplémentaire de spin tel que :

$$\phi_{lm\sigma}(r) = u_{l\sigma}(r) i^l Y_{lm}(\hat{r}) \chi_\sigma \quad (2.105)$$

où χ_σ est la fonction propre de l'opérateur spin correspondant au projecteur de spin σ . Substituons le développement de la fonction d'onde de la LMTO équation (2.102) dans la définition de la densité

de charge

$$\rho(r) = \sum_{jk} f(E_{jk}) |\psi^{j\vec{k}}(r)\rangle \langle \psi^{j\vec{k}}(r)| = \sum_{jk} f(E_{jk}) |\psi^{*j\vec{k}}(r)|^2 \quad (2.106)$$

où $f(E)$ est la fonction de Fermi, on peut écrire les éléments de la matrice densité de spin comme :

$$\begin{aligned} \rho_{\sigma\sigma'}(r) = \sum_{jk} f(E_{jk}) \sum_{lm'l'm'} i^{l+l'} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{l'm'}^*(\hat{r}) \left[\pi_{lm\sigma}^{j\vec{k}} u_{\nu l\sigma}(r) + \Omega_{lm\sigma}^{j\vec{k}} \dot{u}_{\nu l\sigma}(r) \right] \\ \otimes \left[\pi_{l'm'\sigma'}^{*j\vec{k}} u_{\nu l'\sigma'}(r) + \Omega_{l'm'\sigma'}^{*j\vec{k}} \dot{u}_{\nu l'\sigma'}(r) \right] \end{aligned} \quad (2.107)$$

Prenant les éléments de la matrice densité de spin à partir de la projection de la fonction d'onde sur le sous espace Y_{lm} donne :

$$\rho_{lm\sigma, l'm'\sigma'}(r) \sum_{jk} f(E_{j\vec{k}}) \left[\pi_{lm\sigma}^{j\vec{k}} u_{\nu l}(r) + \Omega_{lm\sigma}^{j\vec{k}} \dot{u}_{\nu l}(r) \right] \left[\pi_{l'm'\sigma'}^{*j\vec{k}} u_{\nu l'}(r) + \Omega_{l'm'\sigma'}^{*j\vec{k}} \dot{u}_{\nu l'}(r) \right] \quad (2.108)$$

Habituellement, la matrice est diagonale en indice de spin. Cependant, les éléments non-diagonaux apparaissent si on tient compte de couplage spin-orbite dans l'Hamiltonien, où des structures magnétiques non-colinéaires sont considérées. Utilisant l'équation (2.102), l'équation (2.108) peut être réécrite comme :

$$\begin{aligned} \eta_{lm\sigma, l'm'\sigma'} = \sum_{jk} f(E_{jk}) (\langle u_{\nu l} Y_{lm} \chi_{\sigma} | \psi^{j\vec{k}} \rangle \langle \psi^{j\vec{k}} | u_{\nu l} Y_{lm'} \chi_{\sigma'} \rangle \\ + \langle \dot{\phi}_l^2 \rangle^{-1} \langle \dot{u}_{\nu l} Y_{lm} \chi_{\sigma} | \psi^{j\vec{k}} \rangle \langle \psi^{j\vec{k}} | \dot{u}_{\nu l} Y_{lm'} \chi_{\sigma'} \rangle) \end{aligned} \quad (2.109)$$

la variation de $\eta_{lm\sigma, l'm'\sigma'}$ par rapport à $\psi^{*j\vec{k}}$ est :

$$\frac{\delta \eta_{lm\sigma, l'm'\sigma'}}{\delta \psi^{*j\vec{k}}} = [|u_{\nu l} Y_{lm'} \chi_{\sigma'} \rangle \langle u_{\nu l} Y_{lm} \chi_{\sigma}| + \langle \phi_l^2 \rangle^{-1} |\dot{u}_{\nu l} Y_{lm'} \chi_{\sigma'} \rangle \langle \dot{u}_{\nu l} Y_{lm} \chi_{\sigma}|] \psi^{j\vec{k}} \quad (2.110)$$

2.5 La méthode Spin Polarized Relativistic-LMTO

L'approche la plus utilisée pour traiter simultanément l'effet de champ magnétique et l'effet relativiste sur les électrons de solide est basée sur un schéma proposé par MacDonal et Vosko [59]. Dans cette approximation l'équation de Dirac pour un potentiel dépendant de spin a la forme

$$[H(r) - E(r)]\psi(r) = 0 \quad (2.111)$$

avec

$$H(r) = c\alpha.p + \beta \frac{c^2}{2} + IV(r) + \beta\sigma B(r) \quad (2.112)$$

le dernier terme de l'équation (2.112) contient un champ magnétique effectif $B(r)$, tel que :

$$B(r) = \mu_B [B_{xc}(r) + B_{ext}(r)] \quad (2.113)$$

ici B_{ext} est le champ magnétique externe et l'indice xc souscrit rapporte le potentiel d'échange-corrélation

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta}{\delta \rho} E_{xc}[\rho, m]; \quad B_{ext}(r) = \frac{\delta}{\delta m} E_{xc}[\rho, m] \quad (2.114)$$

où $\rho(r)$ et $m(r)$ sont la densité électronique et la densité magnétique, respectivement.

La solution la plus précise au problème de structure de bande de spin polarisé et relativiste peut être obtenue en arrangeant les MTO relativistes par l'utilisation des solutions appropriées à l'équation de Dirac pour un potentiel dépendant de spin. Les méthodes entièrement spin polarisé relativiste LMTO (SPR-RLMTO) ont été développées par H.Ebert [60], Solovyev et al [61] et Krasovskii [62].

Comme l'a montré Feder et al [63], Strange et al [64], et également Cortona et al [65] que le potentiel dépendant de spin dans l'équation de Dirac résulte dans un ensemble de nombre infini d'équations couplées pour les fonctions radiales. Habituellement, l'approximation consiste à négliger le couplage spin-orbite de l'ordre de $(\frac{1}{c^2}) (\frac{1}{r}) \left[\frac{dB(r)}{dr} \right]$ entre les états dont $\Delta l = \pm 2$ et $\Delta j = \pm \frac{1}{2}$ de sorte que l'ensemble infini se décompose en un ensemble de quatre (pour $|\mu| \leq l + \frac{1}{2}$) ou de deux (pour $|\mu| = l + \frac{1}{2}$) équation couplées pour chaque l_μ . Par conséquent, la solution de l'équation (2.111) à l'intérieur de la sphère atomique est choisie comme :

$$\psi(E, r) = \sum_{l\mu} \sum_{\eta=1,2} c_{l\mu}^\eta \varphi_{l\mu}^{s\eta}(E, r) \quad (2.115)$$

où la solution partielle prend la forme :

$$\varphi_{l\mu}^{s\eta}(E, r) = i^l \begin{pmatrix} g_{l\mu}^{s\eta}(E, r) & \chi_{l\mu}^s(\hat{r}) \\ if_{l\mu}^{s\eta}(E, r) & \chi_{l+2s,\mu}^{-s}(\hat{r}) \end{pmatrix} \quad (2.116)$$

L'expression de la fonction d'onde avec une dérivée logarithmique arbitraire D a la forme [62]

$$\phi_{l\mu}^s(D, r) = \sum_{\eta} [a_{l\mu}^\eta(D) \varphi_{l\mu}^{s\eta}(E_\nu, r) + b_{l\mu}^\eta(D) \dot{\varphi}_{l\mu}^{s\eta}(E_\nu, r)] \quad (2.117)$$

Les fonctions $\phi_{l\mu}(D, r)$ sont maintenant trouvées en faisant sortir des combinaisons linéaires des solutions $\varphi_{l\mu}^{s\eta}(E_{nu}, r)$ et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie $\dot{\varphi}_{l\mu}^{s\eta}(E_{nu}, r)$ à la solution de Neumann $\rho_{l\mu}(r)$ pour $D = -l - 1$ et la solution de Bessel $j_{l\mu}(r)$ pour $D = +l$, respectivement.

Chapitre 3

L'effet Kerr magnéto-optique

3.1 Introduction

L'effet Kerr magnéto-optique a été découvert par le physicien écossais John Kerr en 1875 [2], 30 ans après la découverte de l'effet Faraday [1]. Il avait observé que l'onde polarisée linéairement se transforme en une onde polarisée elliptiquement lors de la réflexion sur un matériau magnétique et que le plan de polarisation est tourné d'un angle θ_k qu'on appelle la rotation Kerr [67]. En effet, une polarisation rectiligne peut toujours être décomposée en deux polarisations circulaires tournant en sens contraire l'une de l'autre. Les mécanismes microscopiques à l'origine de l'interaction entre la lumière et les moments magnétiques de la matière sont bien complexes, une interprétation quantique plus rigoureuse s'appuie sur la modification des niveaux d'énergie avec le champ magnétique (effet Zeeman). L'effet Kerr ne peut être expliqué que lorsque on tient compte du couplage spin-orbite et des effets relativistes, et seul les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques ont une réponse importante à l'effet Kerr, car ils possèdent une aimantation spontanée non nulle.

En spectroscopie magnéto-optique pour une lumière incidente polarisée linéairement, on distingue deux modes propres de polarisation s et p dans lesquelles le vecteur champ électrique est orienté respectivement perpendiculairement ou parallèlement au plan d'incidence. Les quantités magnéto-optiques dépendent par conséquent sur si la lumière incidente de polarisation s ou p est utilisée [3, 66]. Selon l'orientation de l'aimantation par rapport à la surface de réflexion et de vecteur d'onde de la lumière incidente, on distingue trois configurations possibles pour l'effet Kerr magnéto-optique qui seront détaillées dans les paragraphes suivants.

La variété des propriétés magnétiques des films minces par rapport à leur état "massif" provient de son caractère quasi-bidimensionnel conjugué aux effets de surface et d'interface. Ces derniers correspondent à une rupture du réseau cristallin du matériau. Ces états quantiques du cristal infini ne sont plus les états propres du cristal semi-infini et des modifications importantes de la structure électronique sont à prévoir, conséquence des effets du confinement spatial des fonctions d'ondes électroniques. Par ailleurs, la nature de l'interface influence l'hybridation des orbitales électroniques du métal magnétique avec celles du matériau non magnétique en contact. Ces effets sont à l'origine de la modification éventuelle des interactions entre spins dans le matériau. D'autres phénomènes peuvent aussi modifier considérablement les propriétés magnétiques macroscopiques

des films minces, par exemple : la réduction de symétrie due à l'ordre magnétique [6, 58], un désaccord de maille entre les métaux en contact (**mismatch**) et par ailleurs, la rugosité des interfaces et parfois la formation d'un alliage peuvent aussi influencer les propriétés d'anisotropie magnétique.

3.2 Théorie de l'effet Kerr

Une conséquence directe de la présence de l'aimantation spontanée est que la symétrie d'un système dépend de la direction de son aimantation $\vec{M}$ [68, 72]. Cela impose des restrictions à la forme de n'importe quel tenseur de propriétés d'équilibre, qui dépendra de $\vec{M}$. Les restrictions de symétrie aux tenseurs de propriétés de transport ont été discutées par Birss [69], et d'une manière plus rigoureuse et plus générale par Kleiner [70]. Pour le tenseur de conductivité dépendant de la fréquence $\zeta(\omega)$, à partir duquel toutes les propriétés magnéto-optiques peuvent être dérivées [68, 69, 71].

3.2.1 Le tenseur de conductivité

Dans le cas d'un métal ayant une densité N d'électrons libres, on suppose dans l'approche classique, que l'électron est soumis à la force électrique $-e\vec{E}$ due au champ de l'onde, à la force magnétique due à un champ statique externe $\vec{H}$ et à une force de frottement proportionnelle à sa vitesse :

$$\vec{F}_f = \lambda \vec{v} = -\frac{m}{\tau} \vec{v} \quad (3.1)$$

En négligeant la force magnétique due au champs magnétique de l'onde, l'équation du mouvement s'écrit :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\frac{m}{\tau} \frac{d\vec{r}}{dt} - e\vec{E} - e \frac{d\vec{r}}{dt} \wedge \vec{H} \quad (3.2)$$

Le vecteur densité de courant est donné par :

$$\vec{j} = -Ne \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (3.3)$$

et donc solution de l'équation :

$$m \frac{d\vec{j}}{dt} = -\frac{m}{\tau} \vec{j} + Ne^2 \vec{E} + Ne^2 \vec{j} \wedge \vec{H} \quad (3.4)$$

En considérant l'onde électromagnétique incidente plane et harmonique $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\{-i\omega t\}$. Le terme de phase spatiale est négligeable car la longueur d'onde est très grande devant les dimensions atomiques. En choisissant $\vec{H}$ dirigé suivant oz , on obtient en régime permanent les équations suivantes :

$$\vec{j} = \vec{j}_0 \exp\{-i\omega t\} \quad (3.5)$$

avec

$$\begin{cases} m j_{0x} (i\omega - \frac{1}{\tau}) - eH j_{0y} &= -Ne^2 E_{0x} \\ eH j_{0x} + m j_{0x} (i\omega - \frac{1}{\tau}) &= -Ne^2 E_{0y} \\ m j_{0z} (i\omega - \frac{1}{\tau}) &= -Ne^2 E_{0z} \end{cases} \quad (3.6)$$

Dans ces équations nous avons considéré le métal comme un conducteur parfait ($\varepsilon_r = 1$) caractérisé par une perméabilité magnétique égale à celle du vide. La résolution des équations précédentes conduit à :

$$\begin{aligned} j_{0x} &= \sigma_0 \frac{(1-i\omega\tau)}{(1-i\omega\tau)^2 + \omega_c^2 \tau^2} E_{0x} - \sigma_0 \frac{\omega_c \tau}{(1-i\omega\tau)^2 + \omega_c^2 \tau^2} E_{0y} \\ j_{0y} &= \sigma_0 \frac{\omega_c \tau}{(1-i\omega\tau)^2 + \omega_c^2 \tau^2} E_{0x} + \sigma_0 \frac{(1-i\omega_c \tau)}{(1-i\omega\tau)^2 + \omega_c^2 \tau^2} E_{0y} \\ j_{0z} &= \sigma_0 \frac{1}{(1-i\omega\tau)} E_{0z} \end{aligned} \quad (3.7)$$

(3.7) donne directement le tenseur de conductivité dans le métal. On veut faire apparaître dans cette équation la conductivité statique $\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m}$ et la fréquence cyclotron $\omega_c = \frac{eH}{m}$. Le tenseur de conductivité effectif est défini comme :

$$\zeta_{eff} = \zeta + \frac{i}{\omega} \sigma \quad (3.8)$$

En appliquant l'équation (3.8), on trouve le tenseur de conductivité comme suit :

$$\zeta_{eff} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + i \frac{Ne^2\tau}{\omega m} \frac{(1-i\omega\tau)}{(1-i\omega\tau)^2 + \omega_c^2 \tau^2} & -i \frac{Ne^2\tau}{\omega m} \frac{\frac{eB\tau}{m}}{(1-i\omega\tau)^2 + \omega_c^2 \tau^2} & 0 \\ i \frac{Ne^2\tau}{\omega m} \frac{\frac{eH\tau}{m}}{(1-i\omega\tau)^2 + \omega_c^2 \tau^2} & \varepsilon_0 + i \frac{Ne^2\tau}{\omega m} \frac{(1-i\omega\tau)}{(1-i\omega\tau)^2 + \omega_c^2 \tau^2} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0 + i \frac{Ne^2\tau}{\omega m} \frac{1}{(1-i\omega\tau)} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Si on suppose que $\omega\tau \gg 1$; ce qui est en général vrai pour les fréquences optiques, (3.9) devient

$$\zeta_{eff} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_c^2}\right) & i\varepsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega} \frac{\frac{eH}{m}}{\omega^2 - \omega_c^2} & 0 \\ -i\varepsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega} \frac{\frac{eH}{m}}{\omega^2 - \omega_c^2} & \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_c^2}\right) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Où l'on a noté la fréquence de plasma $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}}$, ceci définit donc une constante de conductivité et un indice complexe pour un métal. En outre, si on remarque que la fréquence cyclotron est également petite devant les fréquences optiques, on voit que les parties diagonales du tenseur de conductivité sont de signes opposés. La forme de l'équation (3.10) est utile si le champ $\vec{H}$ est un champ appliqué, mais aura la même forme dans un métal magnétique, en remplaçant $\vec{H}$ par $\mu_0 \vec{M}$. On utilisera dans la suite les tenseurs simplifiés (en prenant l'axe z suivant la direction de l'aimantation $\vec{M}$) suivants :

$$\zeta^{[001]} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & iKM & 0 \\ -iKM & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

et

$$\mu = \mu_0 \begin{pmatrix} \mu_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Remarquons qu'on a écrit dans l'équation (3.12) une forme diagonale du tenseur de perméabilité magnétique, une forme plus compliquée, en tenant compte des éléments non-diagonaux comme

pour le tenseur de conductivité est plus rigoureuse, mais alourdit les calculs. Dans l'équation (3.11) M est la valeur absolue de l'aimantation qui dans le cas d'un milieu non aimanté, est proportionnelle au champ appliqué.

Bien évidemment, l'aimantation mène à une anisotropie magnétique pour le tenseur de conductivité $\zeta(\omega)$. En outre, on note que la symétrie du système dépend de l'orientation de l'aimantation, c-à-d l'anisotropie induite par magnétisation est anisotrope. Pour les systèmes cubiques, par exemple, la symétrie efficace est tétragonale, trigonale ou orthorombique dépendent de l'orientation de l'aimantation selon les axes $[001]$, $[111]$ ou $[110]$, respectivement [72]. de même le couplage spin-orbite seul responsable de produire l'équation (3.11) et le tenseur de conductivité [68] si l'aimantation $\vec{M}$ est selon l'axe $[110]$ alors : $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ et $\varepsilon_{xy} = -\varepsilon_{yx}$

$$\zeta^{[110]} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & -\varepsilon_{xz} \\ -\varepsilon_{xz} & \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Et si l'on pouvait éliminer le couplage spin-orbite pour un système aux spins polarisés, ses propriétés ne dépendraient plus de l'orientation de l'aimantation, et pour cette raison sa symétrie serait celle de l'état paramagnétique correspondant. Ainsi, l'aimantation et le couplage spin-orbite réduisent la symétrie comparée au cas paramagnétique. Cependant, les conséquences de la symétrie réduite sur le magnétisme des films minces sont toujours observables. L'existence de tous les phénomènes magnéto-optiques peuvent être expliqués par la forme du tenseur de conductivité ζ . Par exemple, pour la situation menant à l'équation (3.11) si $\varepsilon_{xy} = -\varepsilon_{yx}$ pour un système cubique avec $\vec{M}$ est selon la direction $[001]$, la différence dans les éléments diagonaux de ζ provoquent l'anisotropie spontanée de magnétorésistance (SMA) dans la limite ω tend vers 0. La présence des éléments non-diagonaux d'autre part, causent la résistivité anormale de Hall (AHR). Pour les fréquences finies les éléments non-diagonaux de ζ sont responsables de l'effet Kerr magnéto-optique (MOKE) dans le visible aussi bien que dans le domaine des rayons x [68, 72].

3.2.2 Les configurations de l'effet Kerr magnéto-optique

L'effet Kerr magnéto-optique polaire (P-MOKE)

L'onde lumineuse incidente arrive perpendiculairement à la surface de l'échantillon et l'aimantation est aussi perpendiculaire à l'échantillon. Dans cette configuration, l'état de polarisation de la lumière réfléchie ne dépend que de la composante normale (hors du plan) de l'aimantation du matériau étudié. Pour une géométrie de l'aimantation Kerr polaire et un cristal de symétrie tétragonale où l'axe d'incidence de la lumière et l'aimantation sont perpendiculaire à la surface de l'échantillon. L'axe z est choisi parallèle à eux, le tenseur de conductivité est donné sous la forme de l'équation (3.11). Les divers éléments du tenseur de conductivité $\varepsilon_{\alpha\beta}$ se composent de la partie réelle et imaginaire, tel que $\alpha, \beta = x, y, z$ comme suit [58] :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)} + i\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)} \quad (3.14)$$

avec

$$\varepsilon_{xx} = (n + ik)^2 \quad (3.15)$$

n et k sont l'indice de réfraction de milieu considéré et le coefficient d'extinction, respectivement. Le tenseur de conductivité optique $\hat{\sigma}_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{(1)} + i\sigma_{\alpha\beta}^{(2)}$ est lié au tenseur de conductivité $\zeta_{\alpha\beta}$ par l'équation :

$$\zeta_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + i\frac{4\pi}{\omega}\hat{\sigma}_{\alpha\beta}(\omega) \quad (3.16)$$

Une description complète des effets magnéto-optiques en ce formalisme est donnée par les quatre éléments différents de zéro dans le tenseur de conductivité, ou d'une manière équivalente, par l'indice de réfraction complexe $\hat{N}(\omega)$.

$$\hat{N}(\omega) = \sqrt{\zeta(\omega)} = n(\omega) + ik(\omega) \quad (3.17)$$

Pour plusieurs modes normaux correspondants à la propagation des états de polarisation purs le long des directions particulières dans l'échantillon. La solution des équations de Maxwell rapporte ces modes normaux [3]. Un de ces modes est pour les composantes circulaires de l'ellipticité opposée ($\pm$) avec le vecteur d'onde $\vec{q} \parallel \vec{M}$ ayant les indices :

$$\hat{N}_{\pm} = n_{\pm} + ik_{\pm} = \sqrt{\varepsilon_{xx} \pm i\varepsilon_{xy}} \quad (3.18)$$

Les deux autres cas sont pour la polarisation linéaire avec $\vec{q} \perp \vec{M}$ [73], le premier a un vecteur champ électrique $\vec{E} \parallel \vec{M}$ et l'indice

$$\hat{N}_{\parallel} = n_{\parallel} + ik_{\parallel} = \sqrt{\varepsilon_{zz}} \quad (3.19)$$

dans l'autre le vecteur champ électrique est perpendiculaire à l'aimantation $\vec{E} \perp \vec{M}$ et

$$\hat{N}_{\perp} = n_{\perp} + ik_{\perp} = \sqrt{\frac{(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{xy}^2)}{\varepsilon_{xx}}} \quad (3.20)$$

A la lumière d'incidence normale, la relation entre l'angle complexe polaire de Kerr et les composantes du tenseur de conductivité sont données par [7]

$$\frac{1 + \tan \eta}{1 - \tan \eta} e^{2i\theta} = \left(\frac{1 + \hat{N}_+}{1 - \hat{N}_+} \right) \left(\frac{1 - \hat{N}_-}{1 + \hat{N}_-} \right) \quad (3.21)$$

avec

$$\hat{N}_{\pm} = (\varepsilon_{xx} \pm i\varepsilon_{xy})^{\frac{1}{2}} \quad (3.22)$$

L'équation (3.22) est l'indice de réfraction complexe, θ_k et η_k sont la rotation de Kerr polaire et l'ellipticité, respectivement. De l'équation (3.21) on note que la rotation maximale ou minimale de θ est de $\pm 90^\circ$, et l'ellipticité de Kerr maximale ou minimale est de $\pm 45^\circ$.

La rotation et l'ellipticité de Kerr pour la plupart des matériaux sont faibles, l'expression ci dessous peut être approximée pour θ_k et η_k petits, et $|\varepsilon_{xy}| \ll |\varepsilon_{xx}|$, par l'expression [8] :

$$\theta_k + i\eta_k \approx \frac{-\varepsilon_{xy}}{(\varepsilon_{xx} - 1)\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \quad (3.23)$$

L'effet Kerr magnéto-optique longitudinale (L-MOKE)

Pour la configuration longitudinale de Kerr, le champ magnétique extérieur est aligné avec le vecteur d'onde $\vec{k}$ de la lumière. Dans cette configuration, seule la composante longitudinale de l'aimantation alignée avec $\vec{k}$ est susceptible de modifier l'état de polarisation de la lumière, dans ce cas le tenseur de conductivité prend la forme [58] :

$$\zeta = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & \varepsilon_{xz} \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ -\varepsilon_{xz} & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Comme la formule pour l'angle complexe longitudinale de Kerr a été dérivée des formules générales de l'effet Kerr avec le tenseur de conductivité arbitraire [67] est donnée par :

$$\theta_{s,p}^L + i\eta_{s,p}^L = -\frac{2\varepsilon_{xz} \sin \varphi \cos \varphi \sqrt{\varepsilon_{xx}}}{D} \quad (3.25)$$

avec

$$D = \left(\sqrt{\varepsilon_{xx}(\varepsilon_{zz} - \sin^2 \varphi)} + \sqrt{\varepsilon_{zz}(\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi)} \right) \left(\sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi} \pm \cos \varphi \right) \\ \otimes \left(\sqrt{\varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz}} \cos \varphi \mp \sqrt{\varepsilon_{zz} - \sin^2 \varphi} \right) \quad (3.26)$$

où φ est l'angle d'incidence de la lumière, les indices s, p correspondent à la polarisation de la lumière perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence, respectivement.

Dans ce cas $\varepsilon_{zz} \approx \varepsilon_{xx}$ a justifié la formule (3.25) et cette dernière se simplifie à [74] :

$$\theta_{s,p}^L + i\eta_{s,p}^L = -\frac{\varepsilon_{xz} \sin \varphi \left(\sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi} \pm \sin \varphi \tan \varphi \right)}{(\varepsilon_{xx} - 1)(\varepsilon_{xx} - \tan^2 \varphi) \sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi}} \quad (3.27)$$

L'effet Kerr magnéto-optique transverse (T-MOKE)

Le champ magnétique extérieur est alors appliqué perpendiculairement au vecteur d'onde $\vec{k}$. De la même manière que précédemment, seule la composante de l'aimantation alignée avec $\vec{k}$ pourra être sondée.

L'effet Kerr magnéto-optique transverse ne mesure pas l'angle de Kerr ni l'ellipticité mais il mesure une différence modulée d'intensité de la lumière réfléchie. Dans le T-MOKE, l'aimantation peut être choisie selon l'axe des abscisses et le vecteur d'onde est alors dans le plan (yz), voir la figure (3.1). Il ya une réponse magnéto-optique seulement pour les ondes polarisées parallèlement [67, 75], donc T-MOKE peut être mesuré sans polariseur, le plan de l'aimantation, qui pour le T-MOKE est perpendiculaire au plan d'incidence peut avoir deux orientations à savoir, selon la direction $\pm x$ la différence de réflectivité pour les deux directions de l'aimantation est égale à

$$\delta_k = R_e \left[\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{xz} \sin 2\varphi}{\varepsilon_{xx}^2 \cos^2 \varphi - \varepsilon_0 \varepsilon_{xx} + \varepsilon_0^2 \sin^2 \varphi} \right] \quad (3.28)$$

Le T-MOKE est beaucoup moins utilisé dans les études spectroscopiques en comparaison avec le P-MOKE et L-MOKE, bien que, le T-MOKE peut être utile pour analyser les structures magnétiques en surface [76, 77]. Par conséquent, il est généralement employé dans les investigations magnétiques, en particulier pour l'observation des domaines magnétiques sur la surface d'un échantillon magnétisé. Aussi, cet effet permet la conception des miroirs magnétiques transversales, en tant que dispositifs optiques non-réciproques. Des investigations sur le spectre de T-MOKE de divers matériaux ont été rapportés [78, 79].

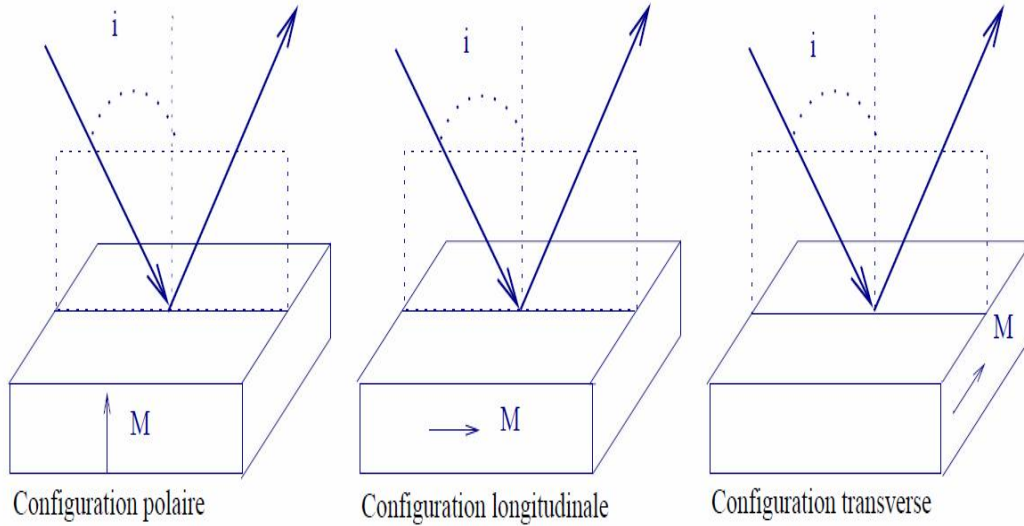


FIG. 3.1 – Les différentes configurations de l'effet Kerr.

3.3 Equation de propagation de la lumière

3.3.1 Rappel des équations de Maxwell

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (3.29)$$

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad (3.30)$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.31)$$

$$\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.32)$$

où $\vec{E}$ est le vecteur champ électrique, ρ la densité de charge, ε_0 la permittivité du vide, $\vec{B}$ le vecteur d'induction magnétique, μ_0 la perméabilité magnétique et $\vec{j}$ le vecteur densité de courant.

Les équations de (3.29) à (3.32) portent le nom d'équation de Maxwell ; proposées pour la première fois par J-C. Maxwell dans une série de publications s'étalant de 1856 à 1864 [80], elles doivent être considérées comme le fondement de l'électromagnétisme et sont vérifiées par leurs

conséquences. Parmi ces conséquences figure la propagation de la lumière dans le vide à une vitesse $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$.

La vérification de cette prédiction est une preuve quasi directe, et qui peut être rendue très précise de la validité de ces équations. L'apport le plus général de Maxwell est sans doute le terme $\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ qui a la même dimension que le vecteur densité de courant $\vec{j}$ et porte le nom de *courant de déplacement*, il joue un rôle indispensable pour assurer la conservation de la charge et pour aboutir aux phénomènes de propagation [80, 81, 82, 83]. Les équations de Maxwell sont complétées par la loi de force de Lorentz donnant l'action de champ électromagnétique, alors [80]

$$\vec{f}_L = q \left(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B} \right) \quad (3.33)$$

avec q la charge de la particule, $\vec{v}$ sa vitesse dans le référentiel considéré. Dans le domaine macroscopique, les équations de Maxwell n'ont jamais été mises en défaut. Dans le domaine atomique, il faut les interpréter dans le formalisme de l'électrodynamique quantique pour tenir compte de la quantification de champ électromagnétique [84, 85, 86, 87].

3.3.2 Les équations de Maxwell dans un milieu

Les équations de Maxwell s'écrivent, dans un milieu, pour les nouveaux champs :

$$\text{div} \vec{D} = \rho \quad (3.34)$$

$$\text{div} \vec{H} = 0 \quad (3.35)$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.36)$$

$$\text{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.37)$$

L'étude des milieux matériels conduit à introduire deux nouveaux vecteurs $\vec{D}$ et $\vec{H}$. Pour les décrire, en utilisant la définition des tenseurs perméabilités et la loi d'Ohm, alors

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (3.38)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \quad (3.39)$$

avec ε_r et μ_r sont la permittivité relative et la perméabilité relative du matériau considéré, respectivement.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (3.40)$$

Les vecteurs $\vec{D}$ et $\vec{H}$ sont liés à $\vec{E}$ et $\vec{B}$ par des relations *constructives* qui dépendent du milieu étudié et que l'on peut atteindre soit expérimentalement, soit à l'aide d'un modèle plus ou moins développé du milieu en question [80, 81, 82, 87, 88].

Les équations (3.38), (3.39) et (3.40) appelées équation de matériau, complètent les équations de Maxwell et introduisent les propriétés spécifiques du matériau à travers la conductivité électrique σ , la permittivité du matériau ε et la perméabilité magnétique μ du matériau considéré.

Maintenant, on s'intéresse à l'équation de propagation de la lumière dans le matériau. Et pour ce faire, on utilise des ondes planes monochromatiques, soit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp - i(\omega t - \vec{k} \vec{r}) \quad (3.41)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \exp - i(\omega t - \vec{k} \vec{r}) \quad (3.42)$$

qui ont l'avantage d'être facilement dérivables puisque dans ce cas :

$$\vec{\nabla} = i\vec{k} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$$

Pour cela, les deux dernières équations de Maxwell dans un milieu peuvent s'écrire de cette façon :

$$\vec{k} \wedge \vec{E} = \omega \mu \vec{H} \quad (3.43)$$

$$i\vec{k} \wedge \vec{H} = \sigma \vec{E} - i\omega \zeta \vec{E} = -\omega \zeta_{eff} \vec{E} \quad (3.44)$$

L'équation (3.44) devient :

$$i\vec{k} \wedge \vec{H} = -\omega \underbrace{\left(\zeta - i\frac{\sigma}{\omega} \right)}_{\zeta_{eff}} \vec{E} \quad (3.45)$$

ζ_{eff} est le tenseur de conductivité figurant dans l'équation (3.9). A présent on peut écrire l'équation de propagation de la lumière dans le matériau avec toutes ces conditions et en tenant compte de la relation d'analyse vectorielle :

$$\vec{rot}(\vec{rot} \vec{A}) = \vec{grad}(\text{div} \vec{A}) - \Delta \vec{A} \quad (3.46)$$

$\vec{A}$ est un vecteur quelconque. On déduit des équations (3.36) et (3.37) les équations de propagation de champ électrique $\vec{D}$ et de champ magnétique $\vec{H}$ tel que :

$$\vec{rot}(\vec{rot} \vec{E}) = -\frac{\partial}{\partial t}(\vec{rot} \vec{B})$$

A partir de l'équation (3.36), et la prise en compte des équations (3.34), (3.37), (3.38), (3.39) et (3.46) on aboutit à l'équation suivante :

$$\Delta \vec{E} - \frac{\mu_r \epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = \frac{\mu_r}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \vec{j} \quad (3.47)$$

De même pour le champ magnétique $\vec{H}$, on commence a partir de l'équation (3.37) et la prise en compte des équations (3.35), (3.36), (3.38), (3.39) et (3.46), on aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{\mu_r \epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{H} - \Delta \vec{H} = \vec{rot} \vec{j} \quad (3.48)$$

(3.47) et (3.48) sont les équations de mouvement de champ électrique $\vec{D}$ et de champ magnétique $\vec{H}$, respectivement.

3.3.3 Modes propres de propagation de la lumière dans le milieu

Nous commençons par les équations de Maxwell décrites précédemment, parce que nous sommes intéressés par les modes propres du champ des radiations et l'interaction de ce dernier avec la matière. Ici nous supposons que il y a ni charges ni courant parcourant à la surface Σ du milieu [88], alors il y'aura continuité du champ $\vec{D}$ et continuité du champ $\vec{H}$ à travers cette surface.

On se bornera, dans notre étude à la géométrie polaire de l'effet Kerr qui est la plus simple pour mener le calcul. Le moment magnétique sera donc, perpendiculaire à la surface de l'échantillon (suivant l'axe z), la propagation se fait suivant le vecteur d'onde de la lumière incidente $\vec{k}$ qui est défini comme :

$$\vec{k} = \begin{cases} 0 \\ k_0 \sin \theta \\ -k_0 \cos \theta \end{cases} \quad (3.49)$$

Les vecteurs d'onde de la lumière transmise et de la lumière réfléchi sont :

$$\vec{k}_t = \begin{cases} 0 \\ k \sin \theta' \\ -k \cos \theta' \end{cases} \quad \text{et} \quad \vec{k}_r = \begin{cases} 0 \\ k_0 \sin \theta \\ k_0 \cos \theta \end{cases} \quad (3.50)$$

Les champs électriques transmis et réfléchi seront écrits :

$$\vec{E}_t = \begin{cases} E_{tx} \\ E_{ty} \\ E_{tz} \end{cases} \quad \text{et} \quad \vec{E}_r = \begin{cases} E_{rx} \\ E_{ry} \\ E_{rz} \end{cases} \quad (3.51)$$

On utilise les formes des tenseurs définies en (3.12) et (3.13) pour le tenseur de conductivité, mais on simplifiera l'écriture pour le tenseur de perméabilité en supposant que $\mu_{xx} = \mu_{yy} = \mu$ et donc, les équations de Maxwell dans le milieu pour le champ $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont :

$$\begin{cases} k_y E_{tz} - k_z E_{ty} = \omega \mu_0 \mu_r H_{tx} \\ k_z E_{tx} = \omega \mu_0 \mu_r H_{ty} \\ -k_y E_{tx} = \omega \mu_0 \mu_r H_{tz} \end{cases} \quad (3.52)$$

et

$$\begin{cases} k_y H_{tz} - k_z H_{ty} = -\omega \varepsilon_0 (\varepsilon_{xx} E_{tx} + \varepsilon_{xy} E_{ty}) \\ k_z H_{tx} = -\omega \varepsilon_0 (\varepsilon_{xx} E_{tx} - \varepsilon_{xy} E_{tx}) \\ -k_y H_{tx} = -\omega \varepsilon_0 \varepsilon_{zz} E_{tz} \end{cases} \quad (3.53)$$

On élimine $\vec{H}$ et il vient :

$$\begin{aligned} (n^2 - \mu \varepsilon_{xx}) E_{tx} - \mu \varepsilon_{xy} E_{ty} &= 0 \\ \mu \varepsilon_{xy} E_{tx} + (n^2 \cos^2 \theta' - \mu \varepsilon_{xx}) E_{ty} + n^2 \cos \theta' \sin \theta' E_{tz} &= 0 \\ n^2 \cos \theta' \sin \theta' E_{ty} + (n^2 \sin^2 \theta' - \mu \varepsilon_{zz}) E_{tz} &= 0 \end{aligned} \quad (3.54)$$

où on a défini l'indice comme :

$$n^2 = \frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \frac{k^2}{k_0^2} \quad (3.55)$$

l'équation à résoudre pour trouver l'indice est alors (annulation du déterminant, attention ce n'est pas une équation aux valeur propres classique à cause des termes diagonaux).

$$\mu^2 \varepsilon_{xy}^2 (n^2 \sin^2 \theta' - \mu \varepsilon_{zz}) +$$

$$\otimes + (n^2 - \mu \varepsilon_{xx}) ((n^2 \cos^2 \theta' - \mu \varepsilon_{xx})(n^2 \sin^2 \theta' - \mu \varepsilon_{zz}) - n^4 \cos^2 \theta' \sin^2 \theta') = 0 \quad (3.56)$$

cette équation développée donne :

$$n^4(\varepsilon_{xx} \sin^2 \theta' + \varepsilon_{zz} \cos^2 \theta') + \otimes - n^2 \mu ((\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{zz} \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{xy}^2) \sin^2 \theta' + 2 \varepsilon_{zz} \varepsilon_{xx}) + \mu^2 \varepsilon_{xx}^2 \varepsilon_{zz} + \mu^2 \varepsilon_{xy}^2 \varepsilon_{xx} = 0 \quad (3.57)$$

On voit que l'équation (3.57) a deux solutions et deux seulement pour l'indice n . Ces deux solutions correspondent aux deux ondes "aller" car nous avons considéré un cristal semi infini, donc y a pas d'ondes "retour". A ces deux solutions de l'indice vont correspondre deux modes propres de propagation, dont on pourra calculer les composantes à une constante d'amplitude près que l'on déterminera par les conditions aux limites en fonction du champ incident.

3.4 La théorie de la réponse linéaire

La réponse du milieu aux ondes électromagnétiques a été décrite d'une façon phénoménologique en termes de constante diélectrique et de conductivité électrique liées à la fréquence de l'onde incidente. Il est important de rapporter ces paramètres aux changements des états électroniques du solide, provoqués par les champs électromagnétiques ou par des potentiels externes. Une des manières d'accomplir une telle tâche est d'employer la formule célèbre de Kubo [58, 89] dans laquelle la conductivité est donnée en terme de fonction de corrélation courant-courant. L'expression est générale et a été utile dans une série des formulations des phénomènes de transport et de propriétés spectrales dans la matière condensée.

3.4.1 Formalisme de Kubo

En présence d'un potentiel vecteur et d'un potentiel scalaire, le Hamiltonien du système à N électrons dans un solide en général est donné par [90]

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \left(p_i + \frac{e}{c} A(r_i) \right)^2 + \sum_{i=1, j=1}^{N, m} V_j(r_i - R_j) + \frac{1}{2} \sum_{i=1, i'=1}^{N, N} \frac{e^2}{|r_i - r_{i'}|} - \sum_{i=1}^N e \phi(r_i) \quad (3.58)$$

Ici e, m sont la charge et la masse de l'électron, respectivement. Le premier terme se rapporte au couplage entre les ondes électromagnétiques (décrites par le potentiel vecteur) et les électrons décrits par les moments p_i et les positions r_i . Le deuxième terme définit l'interaction entre les ions et les électrons. Le troisième terme décrit l'interaction électron-électron ($i \neq i'$); nous supposons que seule la répulsion coulombienne est importante, donc nous utilisons l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer [22, 58]. Par conséquent, nous avons aussi négligé les interactions entre électrons dépendantes de spin. Le dernier terme dans l'Hamiltonien décrit un potentiel scalaire externe ϕ produit par une charge externe. En général, le Hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H = H_0 + H_{int} \quad (3.59)$$

Le premier terme est l'Hamiltonien en absence de potentiel vecteur et de potentiel scalaire :

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \sum_{i=1, j=1}^{N, M} V_j(r_i - R_j) + \frac{1}{2} \sum_{i=1, i'=1}^{N, N} \frac{e^2}{|r_i - r_{i'}|} \quad (3.60)$$

Le deuxième terme de l'équation (3.59) décrit l'interaction du système avec les radiations électromagnétiques et le potentiel électrostatique. Cette interaction avec le champ électromagnétique est donnée par :

$$H_{int} = \frac{e}{2mc} \sum_{i=1}^N [p_i A(r_i) + A(r_i) p_i] - \sum_{i=1}^N e \phi(r_i) \quad (3.61)$$

Où nous avons négligé les termes en second ordre de A^2 . L'opérateur de la densité de courant électrique est défini comme [90]

$$J(r) = -\frac{e}{2} \sum_{i=1}^N [v_i \delta \{r - r_i\} + \delta \{r - r_i\} v_i] \quad (3.62)$$

où v_i est la vitesse de la i^{eme} particule à la position r_i , cet opérateur vitesse de l'électron en présence du champ électromagnétique dans la limite non relativiste est donné par [58]

$$v = \frac{p}{m} + \frac{eA}{mc} \quad (3.63)$$

Par conséquent, le vecteur densité de courant a deux termes

$$J(r) = -\frac{e}{m} \sum_{i=1}^N [p_i \delta \{r - r_i\} + \delta \{r - r_i\} p_i] - \frac{e^2}{mc} \sum_{i=1}^N A(r_i) \delta \{r - r_i\} \quad (3.64)$$

Le premier terme est le courant paramagnétique, le deuxième est le courant diamagnétique. En utilisant la définition (3.62) de vecteur densité de courant électrique, et pour un champ transversal ($\phi = 0$), le terme d'interaction (3.61) peut être écrit comme [90]

$$H_{int} = -\frac{1}{c} \int J(r) \cdot A(r) dr \quad (3.65)$$

Nous avons remplacé la sommation par une intégrale, et nous avons supposé que le courant est une fonction continue [58]. Nous utilisons les transformées spatiales de Fourier de l'opérateur $\mathbf{J}(\mathbf{q})$ et de potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{q})$ dans un élément de volume Ω , dans lequel les intégrations sont effectuées. Avec ces définitions l'équation (3.65) devient :

$$H_{int} = -\frac{1}{c} \mathbf{J}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}) \quad (3.66)$$

Nous supposons que l'onde électromagnétique incidente de vecteur d'onde (q) et de fréquence ω résulte dans la dispersion de l'électron d'un état à un autre avec une plus haute énergie. Selon la règle d'or de Fermi, le nombre de transitions par unité de temps et par unité de volume de l'état initial $|n\rangle$ vers l'état final $|n'\rangle$ est :

$$W_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle n' | H_{int} | n \rangle|^2 \delta \{\omega - \omega_{nn'}\} \quad (3.67)$$

ici $\hbar\omega_n$ et $\hbar\omega_{n'}$ correspondent aux énergies des états initiaux et finaux d'un système d'électrons, respectivement. Avec $\omega_{nn'} = \omega_{n'} - \omega_n$, le taux de transition est obtenu par la substitution de l'équation (3.66) dans l'équation (3.67), en faisant la sommation au-dessus de tous les états initiaux occupés et les états finaux vides et nous utilisons l'identité $\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} dt$ pour obtenir le taux de transfert par unité de volume

$$W = \sum_{nn'} \frac{1}{\hbar^2 c^2} \int dt e^{-i\omega t} \langle n' | \mathbf{J}(\mathbf{q}) | n \rangle \langle n | e^{i\omega_{s'} t} \mathbf{J}^*(\mathbf{q}) e^{-i\omega_s t} | n' \rangle | \mathbf{A}(\mathbf{q}) |^2 \quad (3.68)$$

Dans la représentation de Heisenberg $e^{-i\omega_s t} | n \rangle = e^{\frac{-iH_0 t}{\hbar}} | n \rangle$, donc le vecteur densité de courant dépendant de temps est écrit comme :

$$\mathbf{J}^*(\mathbf{q}, t) = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} \mathbf{J}^*(\mathbf{q}) e^{\frac{-iH_0 t}{\hbar}} \quad (3.69)$$

l'énergie absorbée par unité de temps et par unité de volume s'écrit sous la forme

$$P = \hbar\omega W = | \mathbf{A}(\mathbf{q}) |^2 \sum_n \frac{\omega}{\hbar c^2} \int dt \langle n | \mathbf{J}(\mathbf{q}, 0) \mathbf{J}^*(\mathbf{q}, t) | n \rangle e^{-i\omega t} \quad (3.70)$$

où nous avons remplacé n' par n afin de simplifier la notation. Tenant en compte du fait que le potentiel vecteur est donné par $E = i\omega A/c$ et que $P = \sigma_1 E^2$, finalement nous obtenons l'expression de la conductivité par unité de volume donnée par la fonction de corrélation au-dessus de l'état $| n \rangle$ de notre système en question [90]

$$\sigma_1(q, \omega) = \sum_n \frac{1}{\hbar\omega} \int dt \langle n | \mathbf{J}(\mathbf{q}, 0) \mathbf{J}^*(\mathbf{q}, t) | n \rangle e^{-i\omega t} \quad (3.71)$$

c'est-à-dire la conductivité dépend de q et ω . En appliquant la statistique de Fermi et nous intéressons seulement à la limite $q = 0$ (transitions interbandes directes), nous arrivons à l'expression de la réponse linéaire de Kubo-Greenwood [17, 19, 20] :

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(1)} = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega} \sum_k \sum_{nn'} \frac{f(\epsilon_{nk}) - f(\epsilon_{n'k})}{\omega_{nn'}(k)} \frac{M_{n'n}^\alpha(k) M_{nn'}^\beta(k)}{\omega - \omega_{nn'}(k) + i\gamma} \quad (3.72)$$

où $f(\epsilon_{nk})$ est la fonction de Fermi, $\hbar\omega_{nn'}(k) \equiv \epsilon_{nk} - \epsilon_{n'k}$ est la différence d'énergie entre les niveaux de Kohn-Sham, γ est l'inverse de temps de relaxation et $M_{nn'}^\alpha$ sont les éléments matriciels des transitions optiques. Dans le cas relativiste le vecteur densité de courant $J = -e c \alpha$, avec α est l'opérateur de Dirac. Par conséquent,

$$M_{nn'}(k) = \langle \psi_n^k | c \alpha | \psi_{n'}^k \rangle \quad (3.73)$$

avec ψ_n^k sont les fonctions d'onde de Bloch à quatre composantes.

3.4.2 Théorie de Drude-Sommerfeld

Le modèle dû à Drude considère les métaux comme des gaz classiques d'électrons exécutant des mouvements diffusifs [90]. La raison principale de ce modèle est l'existence d'un temps de

relaxation moyen τ qui régit la relaxation du système à l'équilibre. Pour les transitions optiques et à partir de l'équation (3.72), la conductivité contient une double somme sur toutes les bandes d'énergies qui est naturellement la séparation entre ce que l'on appelle la contribution interbande responsable de l'électrodynamique lorsque $n \neq n'$ et la contribution intrabande lorsque $n = n'$, donc l'expression de la conductivité s'écrit sous forme [58, 90]

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}^{inter}(\omega) + \sigma_{\alpha\beta}^{intra}(\omega) \quad (3.74)$$

pour les composantes diagonales du tenseur, les deux termes sont importants et devraient être considérés simultanément. La contribution intrabande aux composantes diagonales de σ est habituellement décrite par le modèle phénoménologique de Drude-Sommerfeld [91, 92]. En présence d'un champ électrique E , l'équation de mouvement devient

$$\frac{d}{dt}\langle p \rangle = -\frac{\langle p \rangle}{\tau_D} - eE \quad (3.75)$$

τ_D est le temps de relaxation de Drude, le vecteur densité de courant est donné par l'équation (3.3). Pour les champs de densité de charge, la condition $\frac{d\langle p \rangle}{dt} = 0$ mène à une conductivité de densité de charge avec le temps de relaxation de Drude

$$\sigma_{dc} = \frac{J}{E} = \frac{Ne^2\tau_D}{m} \quad (3.76)$$

si l'on considère le nouveau temps de relaxation et sans prendre en compte le champ magnétique, voir la section (3.2.1), la solution de l'équation (3.2) donne une conductivité complexe en fonction de fréquence [90]

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{Ne^2\tau_D}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau_D} = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau_D}{4\pi} \frac{1}{1 - i\omega\tau_D} \quad (3.77)$$

ω_p est la fréquence de plasma et elle peut être représentée comme suit

$$\omega_p^2 \equiv \frac{4\pi e^2}{m^2\Omega} \sum_{nk} \delta(\epsilon_{nk} - E_F) |M_{nn}|^2 \quad (3.78)$$

où E_F est l'énergie de Fermi et Ω est le volume atomique. Le paramètre de temps de relaxation intrabande $\gamma_D = 1/\tau_D$ est différent de celui de l'interbande dans l'équation (3.72), ce dernier est un paramètre intrinsèque qui diffère d'un métal à un autre.

Le modèle de Drude est fondamentalement différent pour les électrons obéissant aux statistiques quantiques, et les conséquences de ceci ont été développées par Sommerfeld [92]. Dans le cadre de ce modèle, le concept de la surface de Fermi joue un rôle central. En l'absence d'un champ électrique, la surface de Fermi est centrée autour de $\langle p \rangle = \hbar\langle k \rangle = 0$ et elle est déplacée en présence d'un champ appliqué E avec un déplacement donné par $-eE\tau/\hbar$. L'équation de mouvement pour la valeur moyenne de l'impulsion est donnée par $\langle J \rangle = -Ne\hbar\langle k \rangle/m$ et le vecteur d'onde $k = p/\hbar$, pour cela l'expression (3.77) est vérifiée. Cependant, les processus de diffusion qui établissent l'équilibre en présence du champ électrique impliquent uniquement les électrons près

de la surface de Fermi, bien que les états profonds ne sont pas influencés par le champ électrique. La différence a des conséquences importantes pour les dépendances en température.

La contribution intrabande à la conductivité optique est très petite et habituellement négligée dans le cas des matériaux magnétiques. Pour les métaux non magnétiques, la polarisation de spin est induite par un champ magnétique externe et les composantes diagonales du tenseur de conductivité optique pour les contributions des transitions intra et interbandes peuvent devenir comparables [58]. Par conséquent, dans ces cas le terme intrabande devrait être pris en compte de la même chose que le terme d'interbande. La contribution intrabande de la partie diagonale du tenseur de conductivité optique $\sigma_{xy}^D(\omega)$ est égale à [7, 8]

$$\sigma_{xy}^D(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\omega_c}{(\gamma_D - i\omega)^2 + \omega_c^2} \quad (3.79)$$

avec ω_c étant la fréquence cyclotron, tel que $\omega_c = eH/m^*c$, où H est le champ magnétique appliqué, $m^* = m(1 + \lambda)$ est la masse effective de porteur de charge, renormalisée dans les solides par λ qui est la constante d'interaction électron-photon. Pour appliquer la formule (3.79), les valeurs appropriées des paramètres sont nécessaires. Comme première approximation, les valeurs de la fréquence zéro prises dans des mesures de transport-dc peuvent être utilisées. La conductivité $\sigma_{xy}^D(0)$ pour $\omega = 0$ est

$$\sigma_{xy}^D(0) = -\frac{\rho_H}{\rho^2} \quad (3.80)$$

où ρ et ρ_H sont la densité de charge et la résistivité de Hall, respectivement [7, 8]. Les formules suivantes pour $\sigma_{xy}^D(0)$ peuvent être obtenues pour $\gamma_D \gg \omega_c$

$$\sigma_{xy}^D(0) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\omega_c}{\gamma_D^2} \quad (3.81)$$

Par conséquent, γ_D peut être exprimée comme

$$\gamma_D = \frac{\rho}{|\rho_H|} \omega_c \quad (3.82)$$

3.4.3 L'interaction électron-photon et les éléments matriciels

Toutes sortes de spectroscopies sont traitées à base de l'interaction électron-photon [68], le champ électromagnétique est traité ici d'une manière classique. L'opérateur d'interaction électron-photon est donné par

$$\mathcal{J}_{q\lambda}(r) = -\frac{1}{c} J A_{q\lambda}(r) = -\frac{1}{c} J \hat{a}_\lambda A e^{iqr} \quad (3.83)$$

où $A_{q\lambda}(r)$ est le potentiel vecteur, J est le vecteur densité de courant donné par (voir la section 3.4.1)

$$J = -ec\alpha \quad (3.84)$$

le vecteur de polarisation $\hat{a}_\lambda$ dans l'équation (3.83) est réel pour la lumière polarisée linéairement, $\lambda = x, y, z$. Dans le cas q est selon l'axe z le vecteur de polarisation complexe

$$\hat{a}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.85)$$

représente la polarisation circulaire gauche(droite) de la lumière [83, 68]. Dans le régime des fréquences optiques, il est généralement admis que l'amplitude de potentiel vecteur varie lentement à l'échelle microscopique, ceci signifie que le terme exponentiel dans l'équation (3.83) peut être développé selon [93]

$$e^{iqr} = 1 + iqr - \frac{1}{2}(qr)^2 + \dots \quad (3.86)$$

Les matériaux dont les spectres magnéto-optiques sont étudiés possèdent un paramètre de maille $a \simeq 2 - 10A^0$. Cependant, la lumière visible a une longueur d'onde environ $600 - 800nm$. Puisque $q = 2\pi/\lambda$, on peut faire tendre $q \rightarrow 0$ et maintenir seulement le premier terme dans l'équation (3.86). Ceci pour calculer uniquement l'interaction de dipôle électrique [58].

Dans le cas d'étude des phénomènes magnéto-optiques d'un système à spins polarisés, le calcul de la structure électronique s'effectue sur la base d'une description purement relativiste avec l'expression correspondante de l'interaction électron-photon dans l'équation (3.83). Les éléments matriciels ont la forme

$$M_{nn'}^{q\lambda}(k) = \langle \psi_{n'}^k | \mathcal{J}_{q\lambda} | \psi_n^k \rangle \quad (3.87)$$

où ψ_n et $\psi_{n'}$ sont les fonctions d'onde de cristal des états initiaux et finaux, respectivement. L'évaluation détaillée des éléments de matrice (3.87) dans la représentation relativiste de Dirac conduit aux règles de selection. Les coefficients de Glebsh-Gordon figurant dans l'équation (2.58) mènent au moment angulaire et aux règles de selection

$$\Delta l = \pm 1 \quad (3.88)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (3.89)$$

avec les règles de selection pour le nombre quantique magnétique m_j tel que $(-j \leq m_j \leq +j)$

$$\Delta m_j = \begin{cases} +1 & \text{pour } \lambda = + \\ -1 & \text{pour } \lambda = - \\ 0 & \text{pour } \lambda = 0 \\ \pm 1 & \text{pour } \lambda = x, y \end{cases} \quad (3.90)$$

En fin, nous avons les règles de selection totales en spectroscopie magnéto-optique.

Chapitre 4

Résultats et discussion

4.1 Introduction

Les films ultraminces ont fait l'objet d'un énorme intérêt ces dernières années [94]. Aussi bien le magnétisme des surfaces et interfaces attire considérablement beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux [95] en raison de diverses applications récentes dans le domaine de stockage magnétique des données informatiques à haute capacité. La rupture de symétrie, le nombre de coordination réduit et le rôle des états fortement localisées de surface et d'interface offrent la possibilité d'induire de nouveaux et exotiques phénomènes. Nous avons étudié les propriétés physiques magnétiques, électriques et magnéto-optiques du film de fer épitaxié sur le substrat d'argent en raison de la différence de constante de réseau du substrat cristallisant dans la structure fcc avec le Fe(001) cristallisant dans la structure bcc [96], i.e., $\frac{a_{Agfcc}}{\sqrt{2}} \sim a_{Febcc}$ [131, 132].

Le but de ce travail porte sur l'étude des propriétés magnétiques notamment l'effet Kerr polaire décrit par la rotation θ_k dans un système en couches ultra-minces de fer épitaxiées sur Ag(001). Nous avons choisi ce type de configuration de l'effet Kerr en raison de son large domaine d'application et principalement en raison que l'axe de facile aimantation dans notre système est selon la direction (001) ce qui oriente l'aimantation dans cette direction. Nous avons étudié notre système par la méthode SPR-LMTO-ASA. Le choix de cette méthode est justifié parce qu'elle est d'autant plus efficace lorsque la structure est compacte ce qui est le cas de notre système $Fe/Ag(001)$ [48, 97, 98, 99, 100]. Les calculs sont auto-cohérents dans la cadre de la LSDA avec les corrections combinées et le potentiel paramétré de Von Barth-Hedin [21]. Le nombre de point k introduit dans le code de calcul a été choisi parfaitement pour avoir la meilleure convergence en un temps minimal, et la déviation maximale prise dans nos calculs est de l'ordre de 10^{-6} .

4.2 Résolution de problème de la rupture de symétrie

Les propriétés magnétiques des surfaces des films minces dépendent fortement de la composante chimique de l'élément en surface, de sa structure cristalline, de l'orientation cristallographique de la surface, de l'épaisseur des films et de la distance inter-atomique [101]. L'étude des surfaces a connu un grand intérêt ces dernières années [102] en raison de l'augmentation du magnétisme

des spins à la surface pour les systèmes à spins polarisés [103, 104]. La relation directe de cette prédiction est que certains systèmes de couches en surface ont une aimantation spontanée des spins due à la rupture de symétrie [105, 106]. La méthode utilisée dans ce travail est basée sur le théorème de Bloch qui est un outil puissant pour étudier des systèmes possédant une symétrie de translation dans les trois directions cristallographiques (x, y, z) . Mais la question qui se pose à présent comment introduire le magnétisme de surface $2D$ qui est le prépondérant dans une manière contrôlée [95]. Pour remédier à ce problème de symétrie, on présente le cristal semi infini par un empilement fini de plans atomiques appelé *Slab* (les plans du substrat et les plans de la couche mince) orienté de sorte que le plan de surface soit perpendiculaire à l'axe z , la rupture de symétrie est compensée par l'introduction des sphères vides de charge nulle qu'on les notera *Empty Sphere* (E_s). L'association d'un slab et une couche des sphères vides constitue une *super-cellule* et la succession suivant la direction z d'un nombre infini de super-cellules devient symétrique. Pour que la surface conçue soit bien adaptée à l'étude théorique, on doit prendre un nombre de plan atomique du slab et une épaisseur de l'espace vide séparant deux slabs consécutifs d'une manière à respecter les deux conditions suivantes [107, 108] :

1. La charge électronique du plan central de l'espace vide doit être nulle pour assurer la périodicité suivant l'axe perpendiculaire à la surface sans affecter le calcul de la structure de bande.
2. Le slab (volume + surface) représentant le cristal semi-infini doit garder les propriétés de l'état massif, et il doit être suffisant pour retrouver les propriétés du cristal infini au centre du slab.

4.3 Elaboration du substrat

Notre substrat est d'argent (Ag) est un métal noble, relativement ductile et très malléable, apprécié pour son éclat blanc particulier, nous l'avons choisi en raison de la différence de la constante de réseau avec la couche mince de fer à déposer. L'argent en bulk se cristallise dans la structure fcc (face centered cubic) avec un paramètre de maille $a = 4.086\text{\AA}$. Sa configuration électronique est comme $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$. D'un point de vue magnétique l'argent est paramagnétique comme on le constate les couches " d " sont remplies.

Le choix du nombre de plans atomiques dans le substrat n'est pas arbitraire, il doit satisfaire deux conditions :

1. Le substrat doit regrouper toutes les propriétés physiques de l'argent massif.
2. Le nombre de couches d'argent doit être le plus petit possible pour minimiser le temps de calcul.

Mais, plus qu'on augmente le nombre de plans atomiques dans le substrat plus que on a une meilleure précision. On va se limiter sur un substrat d'argent constitué de sept plans atomiques pour gagner de temps dans les calculs et sans autant perdre sur la qualité des résultats. Après

avoir fait ce choix, nous avons bénéficié d'un plan de symétrie qui facilite le calcul des propriétés physiques du substrat. La figure (4.1) montre la comparaison entre les deux densités d'états de l'argent en bulk et du substrat de sept plans d'atomes d'Ag. Comme nous le constatons, les deux courbes sont similaires. Et pour s'en assurer, nous avons vérifié la charge de plan central des sphères vides et nous l'avons trouvée égale à zéro.

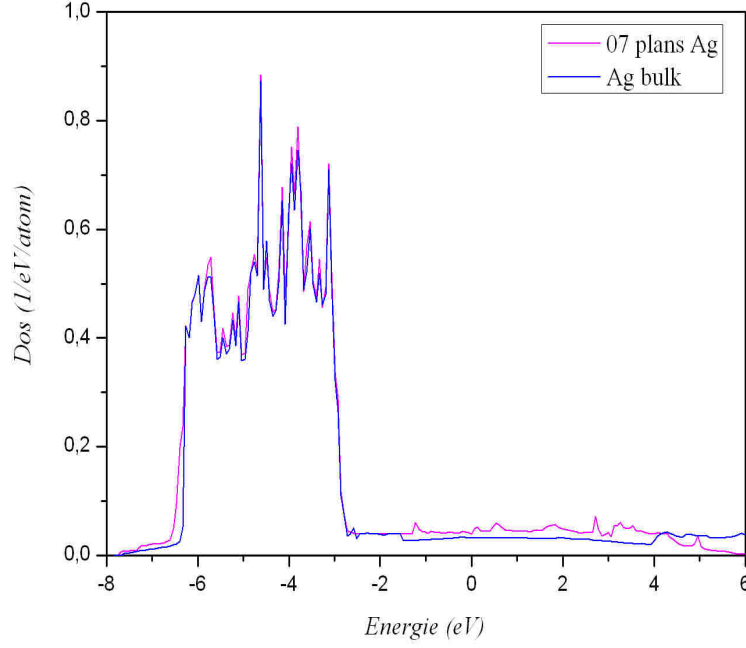


FIG. 4.1 – La comparaison des densités d'états de l'Ag en bulk sur le plan central du substrat constitué de sept plans d'Ag

4.4 Elaboration du système $Fe_n/Ag(001)$

Après avoir construit notre substrat selon les conditions exposées ci dessus, il nous reste maintenant qu'à déposer notre couche mince de fer. Ce dernier présente deux phases qui varient en fonction de la température :

1. Fe_α cristallise dans la structure cubique centrée (bcc) avec un paramètre de maille $a_{Fe_\alpha} = 2.86\text{\AA}$ qui est stable à la température ambiante.
2. Fe_γ cristallise dans la structure cubique à face centrées (cfc) avec un paramètre de maille $a_{Fe_\gamma} = 3.58\text{\AA}$. cette structure apparaît à des température dépassant 912°C .

Dans notre travail nous focalisons sur la structure bcc de fer. La super-cellule est composée de 7 plans d'argent empilés suivant la direction (001) et n plans de fer tel que $n = 1, 2, 3$ épitaxiés sur le substrat obtenu auparavant. Le nombre des plans des sphères vides est pris de manière à obtenir la charge de plan central nulle. La figure (4.2) illustre notre super-cellule.

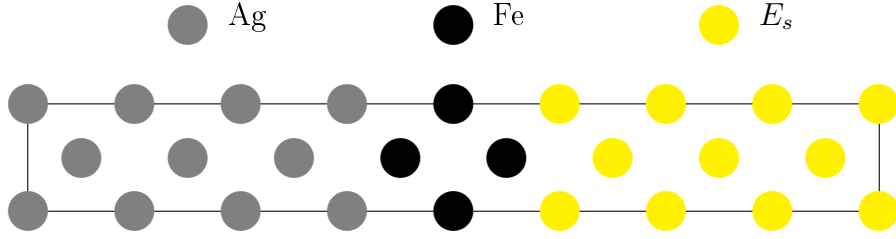


FIG. 4.2 – La super-cellule de trois couches de fer épitaxiées sur un substrat de sept plans d'Ag selon la direction cristallographique (001)

4.5 Procédures de calcul

Nous avons utilisé la méthode SPR-LMTO-ASA pour calculer la structure de bande d'énergie de $Fe_n/Ag(001)$ [109]. Dans cette méthode, on se sert du principe variationnel et la fonction d'onde du cristal est exprimée comme une combinaison linéaire des sommes de Bloch appelées les orbitales Muffin-Tin relativistes centrées sur les sites atomiques. A l'intérieur des sphères Muffin-Tin, les fonctions de base sont développées en termes d'harmoniques sphériques et des fonctions radiales solutions de l'équation de Dirac. Dans la région interstitielle, les fonctions d'ondes sont décomposées sur une base d'ondes planes qui doivent vérifier les conditions de raccordement sur les sphères Muffin-Tin.

En tenant compte de la symétrie cristalline, la méthode SPR-LMTO-ASA réduit considérablement le temps de calcul en utilisant une partie de la zone de Brillouin (BZ) delimitée par les points de haute symétrie [108]. L'intégration sur la zone de Brillouin a été effectuée par l'utilisation de la méthode des tétraèdres [110, 111] avec 1296 points k pour un calcul auto-cohérent aussi bien pour les calculs magnéto-optiques. Dans notre travail, les points k sont choisis de manière à avoir la convergence en un temps minimal et la déviation maximale est de l'ordre de 10^{-6} .

Pour traiter le magnétisme des systèmes $Fe_n/Ag(001)$ avec ($n = 1, 2, 3$), on introduit le terme d'interaction spin-orbite (SO) directement dans l'Hamiltonien de la méthode SPR-LMTO-ASA à l'intérieur des sphères Muffin-Tin et l'équation de Dirac est résolue de manière auto-cohérente. Le terme d'échange-corrélation a été calculé en utilisant l'approximation LSDA avec la paramétrisation de Von Barth-Hedin [21]. Puisque le magnétisme des systèmes étudiés provient essentiellement de la couche d, nous avons introduit l'approximation ASA qui a largement répondu. Cependant, en raison de la nature métallique des systèmes $Fe_n/Ag(001)$, l'approximation ASA peut introduire des erreurs dues au mauvais recouvrement des fonctions d'ondes. Pour surmonter ce problème, nous avons également ajouté les corrections combinées [58]. L'état fondamental des systèmes relativistes à plusieurs électrons est décrit par un ensemble d'équations de Kohn-Sham-Dirac qui sont résolues de manière auto-cohérente.

Pour le calcul des propriétés magnéto-optiques, les composantes du tenseur de la conductivité optique sont données par la somme des transitions inter-bandes et intra-bandes. Pendant l'évaluation des transitions inter-bandes, nous avons adopté l'approximation de dipôle électrique et les éléments du tenseur de conductivité optique sont donnés par la formule de Kubo-Greenwood [17, 19, 20]. Les transitions intra-bandes quant à elles sont données par la formule de Drude [91].

Nous ne les avons pas prises en considération car elles ne sont appréciables qu'aux basses énergies des radiations incidentes ($\sim 1\text{ev}$) [108].

4.6 Films ultra-minces de fer déposés sur Ag(001)

Les raisons d'étudier les films ultra-minces sont diverses. D'une part, de nouvelles structures cristallines peuvent être réalisées pour certains éléments qui diffèrent de celles en volume. D'autre part, elles peuvent montrer un comportement différent (au niveau du magnétisme, de l'optique, etc) en comparaison avec les systèmes massifs.

Nous avons étudié le cas de trois mono-couches de Fe sur un substrat de Ag(001). La première couche de Fe croît pseudomorphiquement sur l'Ag. Nous avons fait la relaxation des surfaces par un programme Fortran introduit dans le code de calcul, cela nous a permis ainsi d'optimiser l'énergie totale du système en fonction des distances inter-réticulaires. Lorsque nous ajoutons la deuxième et la troisième mono-couche, l'axe de facile aimantation favorise la direction selon l'axe z [112, 113] (voir la section 3.2.1). Ce dernier se cristallise dans la structure tétragonale centrée en anglais body centered tetragonal (bct) [114].

4.6.1 Le système $Fe_1/Ag(001)$

Le comportement structural

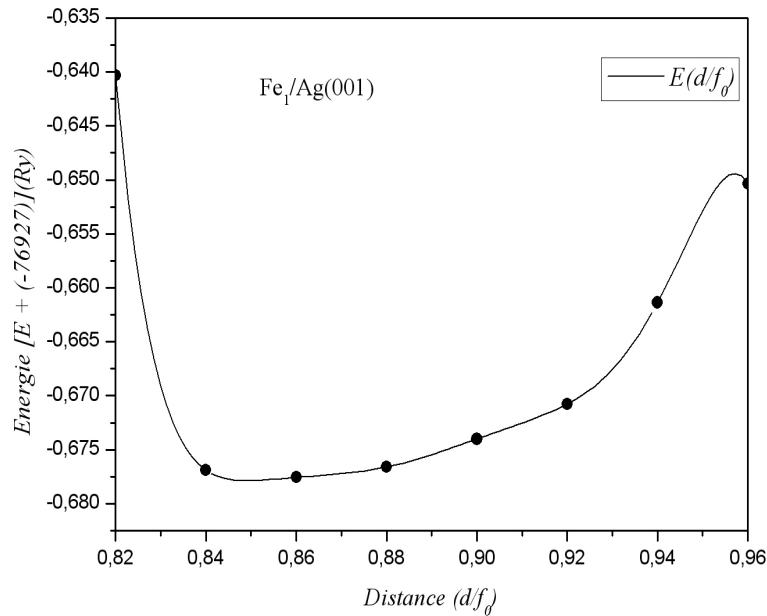


FIG. 4.3 – Optimisation de l'énergie en fonction de la distance dans le système $Fe_1/Ag(001)$.

Ce système a un grand intérêt car il constitue la première étape du dépôt de fer sur le substrat

d'Ag, et pour avoir la distance optimale entre le substrat et le premier plan de fer, nous avons effectué une optimisation de l'énergie élastique du système en fonction de cette distance. La distance de référence f_0 est celle qui sépare deux plans atomiques d'argent. Elle est prise dans tous les systèmes égale à 2.043 Å. Après avoir fait le "fit" à l'aide d'une fonction en série aux puissances, nous avons obtenu la courbe (4.3) :

Le dépôt de premier plan de fer sur l'Ag(001) se fait à une distance 1.734 Å après l'équilibre, (figure 4.3). L'argent se cristallise dans la structure fcc avec un paramètre de maille $a_{Ag} = 4.086$ Å. Dans le plan perpendiculaire à la direction du dépôt, la distance entre les plus proches voisins dans le plan de l'interface, i.e (001) correspond à $\frac{1}{2}[110]_{Ag} = \frac{a_{Ag}}{\sqrt{2}} = 2.889$ Å. Cette distance est grande par rapport au paramètre de maille dans la structure bcc de fer ($[100]_{Fe-bcc} = 2.86$ Å) car le film du fer est affecté par deux effets : l'effet des propriétés élastiques du système et l'effet du substrat. En effet, le paramètre de maille de fer a subi une légère augmentation de 1%, i.e la structure de fer se dilate de 0.03 Å. Alors le développement à deux dimension se fait de sorte que la couche de fer est considérée comme un cristal à deux dimensions cristallisant dans la structure cubique simple avec un paramètre de maille $a = 2.889$ Å.

Le comportement magnétique

Le point de départ pour l'étude des propriétés magnétiques dans le système $Fe_1/Ag(001)$ est basé sur le concept de l'influence des propriétés structurales sur le comportement magnétique. Pour mettre ce dernier en évidence, nous avons calculé la densité d'état de l'argent à l'interface, i.e Ag07 ainsi que celle du fer à la surface. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures suivantes :

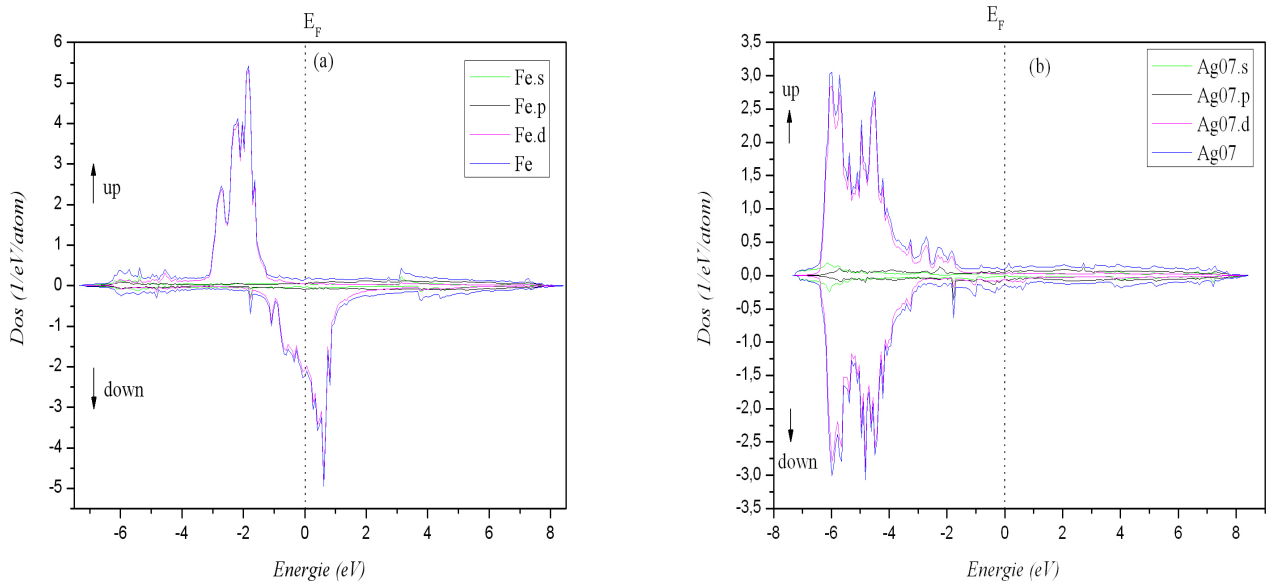


FIG. 4.4 – Les densité d'états du système $Fe_1/Ag(001)$, (a)-le premier plan du fer, (b)- le plan d'argent à l'interface

D'après ces figures, on constate que toutes les propriétés magnétiques proviennent de la bande d notamment pour le fer. Et pour l'analyse qualitative des résultats obtenus d'après les figures (4.4), nous avons calculé les différents moments magnétiques par atome pour chaque plan atomique du système. Pour cela, nous avons utilisé pour les trois systèmes les formules de calcul suivantes [57]

$$\mu_{spin} = \mu_B \sum_{jk} \langle \psi^{jk} | \beta \sigma_z | \psi^{jk} \rangle \delta(E_F - E_{jk}) \quad (4.1)$$

$$\mu_{orb} = \mu_B \sum_{jk} \langle \psi^{jk} | \beta l_z | \psi^{jk} \rangle \delta(E_F - E_{jk}) \quad (4.2)$$

l_z est le moment orbital en projection sur l'axe des z , E_{jk} est l'énergie de la $j^{ième}$ bande, ψ^{jk} est la fonction d'onde correspondante. $\delta(E_F - E_{jk})$ est la fonction delta de Dirac égale à 1 si $E_F = E_{jk}$ et égale à 0 si $E_F \neq E_{jk}$. Alors les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous

	$\mu_s(\mu_B)$	$\mu_l(\mu_B)$	$\mu_{tot}(\mu_B)$
Ag07	-0.02763	0.00160	-0.02603
Fe	2.95554	0.14120	3.09674

TAB. 4.1 – Les moments magnétiques calculés en unité de magnéton de Bohr du système $Fe_1/Ag(001)$

D'après le tableau (4.1), on constate que le plan d'interface de l'Ag a subi une légère polarisation suite au dépôt de la première couche de fer, cette polarisation est due aux hybridations entre les orbitales du fer et celle de Ag [115, 116], et elle est caractérisée par un petit moment magnétique. Le moment magnétique calculé de film du fer est plus grand que celui de la monocouche du fer isolée, Boukelkoul et al l'ont trouvé égale à $3.00\mu_B$ sur $Ir(001)$ [108]. Le moment magnétique calculé de Fe_{bcc} à la surface est égale à $2.97\mu_B$ [117]. Dans cette étude, nous avons trouvé que $\mu_{Fe_{bcc}} = 3.096\mu_B$, qui est en bon accord avec d'autres travaux [96].

Le plan du fer et vu sa position à l'interface, ressent deux milieux différents (le substrat et le vide). Les moments magnétiques du fer sont donnés dans le tableau (4.1). La valeur totale du moment magnétique dans le fer est en bon accord avec la littérature [107, 118, 119]. Elle diffère de celle de Fe massif qui égale à $2.2\mu_B$ [120]. Donc elle représente une augmentation de 0.29 %. Cette différence est due au fait que les atomes du fer sont confrontés simultanément à l'effet de surface et celui d'interface et donc la stabilité de la phase magnétique est considérée comme étant le résultat de la compétition des deux effets. Puisque la structure cristalline agit sur le comportement magnétique, alors la dilatation entre les atomes des deux plans d'interface conduit à la domination de l'effet de surface devant celui d'interface, qui tend à minimiser le moment magnétique et par conséquent le moment par atome dans le plan du fer augmente [108].

Le comportement magnéto-optique

Pour l'étude des propriétés magnéto-optiques, nous avons introduit le terme de la partie spin-polarisé de potentiel d'échange-corrélation correspondant à l'axe z dans l'équation (2.30). Ce

terme est introduit de manière à tenir compte de couplage spin-orbite. Alors l'Hamiltonien de Dirac devient [121]

$$H_D = [c\vec{\alpha}\vec{p} + V(\vec{r})I + \beta mc^2 + V_{sp}\beta\sigma_z] \quad (4.3)$$

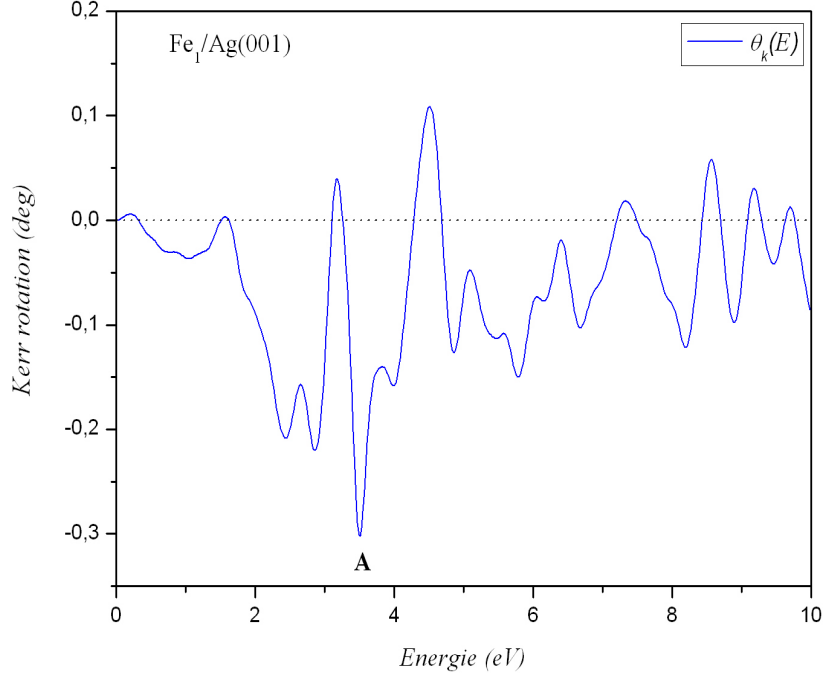


FIG. 4.5 – Spectre des rotations θ_k du système $Fe_1/Ag(001)$

Pour l'étude de comportement magnéto-optique de notre système, nous avons adopté le calcul de spectre de l'effect Kerr dans sa géométrie polaire (P-MOKE), et pour ce faire, nous avons calculé les rotations Kerr θ_k en fonction des énergies des photons incidents à l'aide de l'équation (3.23) à la seule différence que nous avons surnommé le tenseur de conductivité optique σ par ε . La gamme des énergies des radiations incidentes que nous avons utilisé a été élargie jusqu'à 10 eV. Les rotations correspondantes sont illustrées dans la figure (4.5).

La réponse magnéto-optique dans le système $Fe_1/Ag(001)$ (fig4.5) est caractérisée par un seul pic négatif, qui a lieu dans le domaine des radiations visibles à une énergie $E = 3.508 \text{ eV}$. La valeur de la rotation Kerr correspondante à ce pic est $\theta_k = -0.302^\circ$. Les différents spectres qui caractérisent ce système sont représentés dans les figures ci-dessous

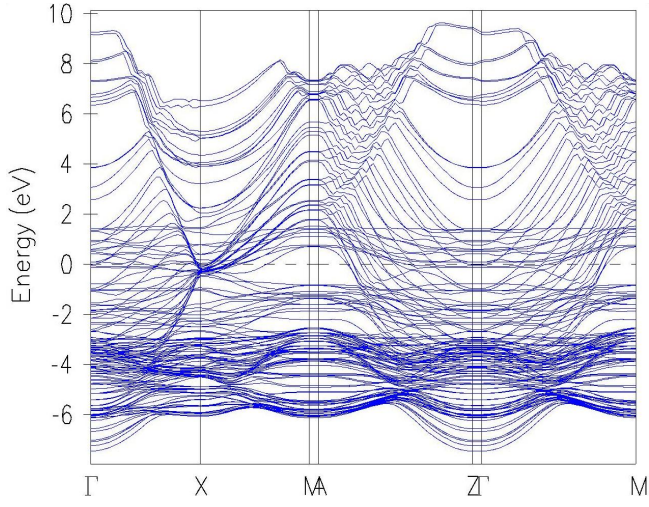


FIG. 4.6 – La structure de bande d'énergie de système $Fe_1/Ag(001)$ donnée par la méthode auto-cohérente SPR-LMTO-ASA

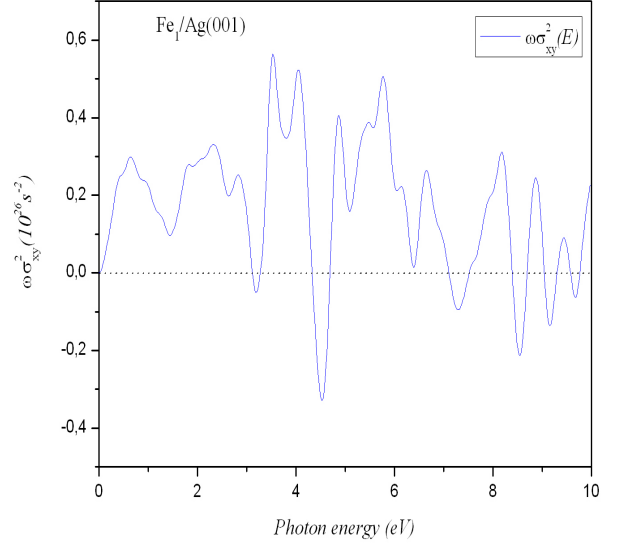


FIG. 4.7 – L'absorption calculée des éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité optique du système $Fe_1/Ag(001)$

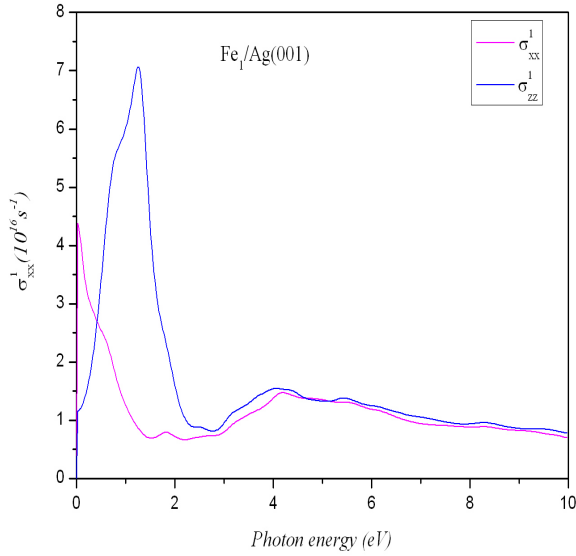


FIG. 4.8 – Les contributions inter-bandes à σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 divisées par un facteur 10 du système $Fe_1/Ag(001)$ pour $\vec{M} \parallel \vec{z}$

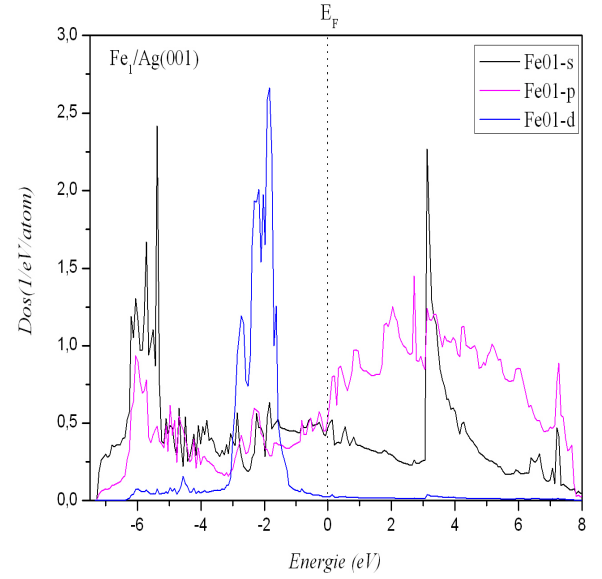


FIG. 4.9 – La projection des densités partielles des états dans le système $Fe_1/Ag(001)$, (les états s et p sont multipliés par un facteur 10)

Pour expliquer l'origine microscopique des différents pics dans le spectre de l'effet Kerr caractérisant le système étudié, nous avons basé notre discussion sur une analyse combinée de la structure des bandes, des densités d'états, des éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité optique et des contributions inter-bandes aux σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 .

Les résultats pour les contributions inter-bandes des éléments du tenseur de conductivité optique σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 du fer obtenus par l'utilisation du formalisme de SPR-LMTO-ASA sont représentés dans la figure (4.8), ici il est indiqué indirectement que l'axe de magnétisation $\vec{M}$ est selon l'axe des z , et on a vérifié par la suite cette prédiction par le calcul des éléments du tenseur de conductivité optique σ_{xz} et σ_{yz} que nous avons trouvé nuls. Le tenseur de conductivité optique prend alors la forme de l'équation (3.11). Ebert [68] a montré que σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 du fer sont légèrement différents dans le cas de la non prise en compte de couplage spin-orbite. Cependant, il convient de noter que ceci est expliqué seulement pour les contributions inter-bandes. Dans notre travail, nous avons remarqué que les spectres de σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 sont à peine différents à partir de l'énergie de pic dans le spectre des rotations Kerr, voir figure (4.5) et figure (4.8). Cela est dû au couplage spin-orbite que nous avons pris en compte pour expliquer les propriétés magnéto-optiques. Pour $\omega = 0$, σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 peuvent différer de manière appréciable si les contributions intra-bandes sont aussi impliquées [68].

La comparaison avec la courbe correspondante de projection des densités partielles des états donnée dans la figure (4.9), démontre clairement le rôle important des éléments de matrice pour σ_{xx}^1 . Dans cette comparaison, il est évident que les propriétés optiques ne peuvent être comprises ni discutées sur la base seule de la courbe (4.9). les courbes s et p sont multipliées par un facteur de 10 afin d'approximer la forme de ces deux courbes, et elles se coïncident à la valeur de l'énergie de pic négatif dans le spectre des rotation Kerr. Ce que nous pouvons dire que l'origine de notre pic négatif c'est bien la transition $s \rightarrow p$. Ce n'est pas évident de localiser cette transition dans la courbe de structure de bande voir figure (4.6), surtout lorsque on a 106 bandes d'énergie donc 105! cas possibles de transition entre différentes couches s , p et d , car les bandes sont très serrés et le gap d'énergie disparaît, on est dans le cas d'un métal à haute conductivité électrique. Cependant, il est difficile de distinguer les différentes bandes correspondantes aux états partiels pour chaque plan atomique. Ainsi, nous serons satisfaits d'une explication qualitative des transitions entre les états localisés pour localiser les transitions d'inter-bandes responsables des propriétés magnéto-optiques. Alors la transition $s \rightarrow p$ a été localisée aux points de haute symétrie M et A dans la zone de Brillouin, car le pic A est dans le domaine des radiations visibles.

Contrairement à σ_{xx}^1 , les investigations sur σ_{xy}^2 demande l'introduction du couplage spin-orbite. En conséquence, la théorie de spectre de σ_{xy}^2 de fer peut être trouvée dans la littérature [20, 122, 123, 124, 125, 126, 127]. Souvent les σ_{xy}^2 diffèrent fortement selon les techniques de structure de bandes utilisées [68]. En effet, seulement dans quelques cas ont la possibilité de calculer le spectre des rotations Kerr θ_k correspondant [109, 128]. Les éléments non diagonaux du tenseur de conductivité optique $\omega\sigma_{xy}^2$ sont directement reliés aux transitions inter-bandes microscopiques, ils sont proportionnels à la différence dans le taux d'absorption de la lumière polarisée circulairement droite et gauche et son signe est directement lié à la polarisation de spin des états responsables des transitions inter-bandes produisent des structures dans le spectre de $\omega\sigma_{xy}^2$ [129]. La figure (4.7) montre clairement que le maximum de $\omega\sigma_{xy}^2$ correspond au pic négatif dans le spectre (4.5). Ceci montre la contribution de la conductivité non diagonal aux propriétés MO.

4.6.2 Le système $Fe_2/Ag(001)$

Le comportement structural

Dans cette section, nous allons déposer le deuxième plan de fer et nous cherchons la distance entre les deux plans de fer. Cette distance est obtenue par le même processus d'optimisation de l'énergie totale du système en fonction de cette dernière. Nous avons obtenu la courbe suivante :

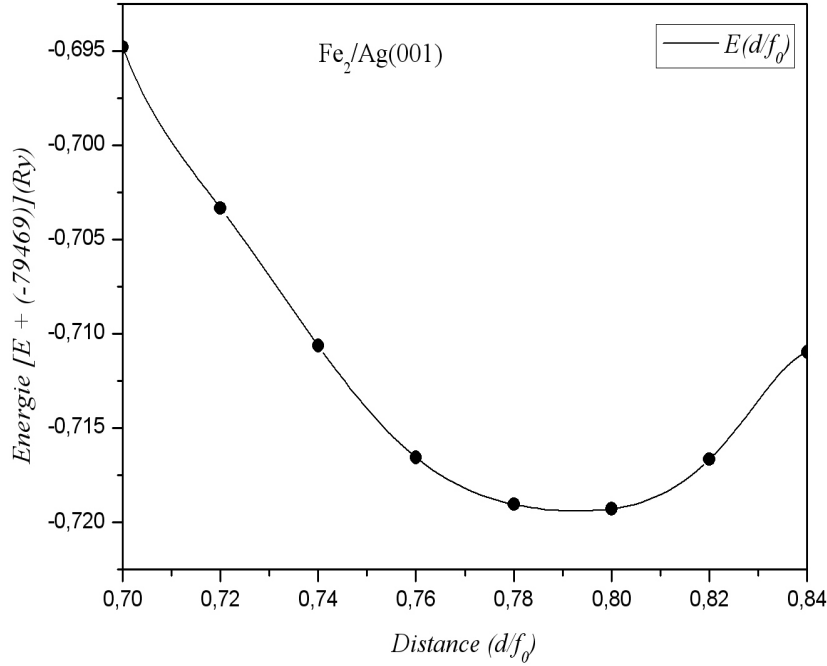


FIG. 4.10 – Optimisation de l'énergie en fonction de la distance dans le système $Fe_2/Ag(001)$

L'équilibre est atteint à un rapport de 0.793 entre la distance recherchée d et la distance de référence f_0 . D'après la courbe (4.10), la distance optimale entre les deux plans de fer est $d_{Fe_1-Fe_2} = 1.62$ Å. L'énergie qui correspond à cette distance est (-0.719 Ry) dans l'échelle de la courbe (4.10). La distance $d_{Fe_1-Fe_2}$ calculée a subi une augmentation de 11.72% par rapport à la distance de Fe_{bcc} massif qui est égale à 1.43 Å. La nouvelle structure cristalline de fer a les caractéristiques suivantes : $a = b = 2.889$ Å et $\frac{c}{2} = 1.62$ Å. Cette structure correspond à celle de *bct* (body centered tetragonal), mais on ignore jusqu'à présent le facteur de tétragonalité en raison que la structure *bct* n'est pas encore complète.

Le comportement magnétique

Le dépôt du deuxième plan de fer a subi des changements dans les propriétés magnétiques, comme par exemple l'état de polarisation de plan d'argent à l'interface par rapport au système $Fe_1/Ag(001)$ et le moment magnétique de fer à la surface augmente par rapport à celui de fer

à l'interface. Nous avons regroupé les résultats obtenus du système $Fe_2/Ag(001)$ dans le tableau (4.2) :

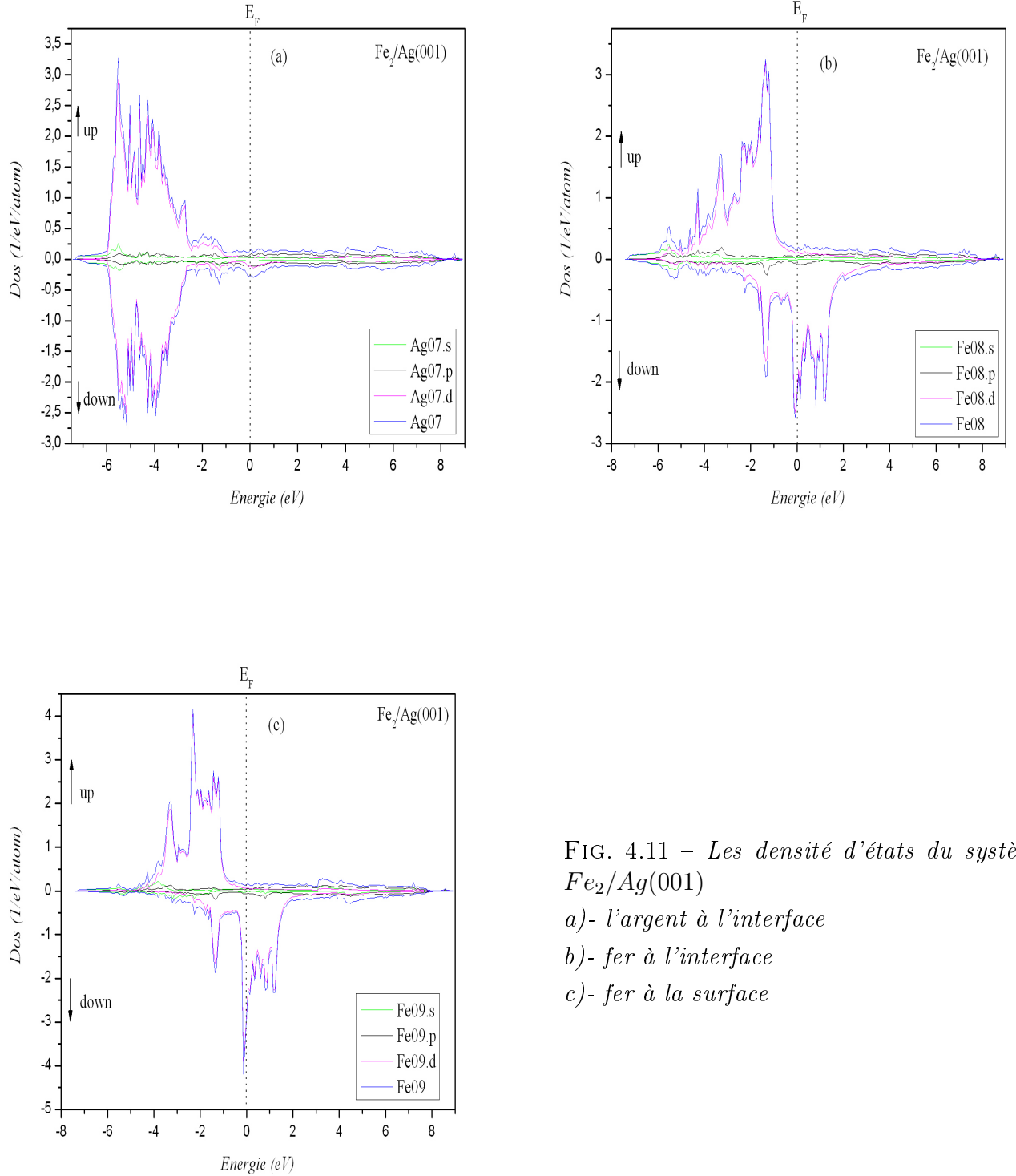


FIG. 4.11 – Les densité d'états du système $Fe_2/Ag(001)$

a)- l'argent à l'interface

b)- fer à l'interface

c)- fer à la surface

Nous avons fait la même constatation qu'auparavant à propos des propriétés magnétiques, donc elles proviennent toujours de la bande d . pour analyser les résultats obtenus à partir des figures (4.11), nous avons suivi la même procédure. Ici, nous avons désigné les indices (C) pour le plan central de l'argent, (I) pour la couche de fer à l'interface et ($I + d$) la $d^{ième}$ couche

de fer à déposer. Ces indices seront utilisés par la suite de notre travail. Nous avons calculé les différents moments magnétiques par atome pour chaque plan atomique du système $Fe_2/Ag(001)$, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (4.2).

Le changement d'état de la structure cristalline de fer a induit des modifications dans les propriétés magnétiques, car après la déposition de deuxième plan de fer, la structure bct commence à apparaître et par conséquent les moments magnétiques de fer augmentent.

	$\mu_s(\mu_B)$	$\mu_l(\mu_B)$	$\mu_{tot}(\mu_B)$
$Ag(c)$	0.000	0.000	0.000
$Ag(I-I)$	0.032	0.002	0.034
$Fe(I)$	2.662	0.152	2.814
$Fe(I+1)$	2.817	0.192	3.009

TAB. 4.2 – *Les moments magnétiques calculés en unité de magnéton de Bohr du système $Fe_2/Ag(001)$*

Dans le système $Fe_2/Ag(001)$, les moments de l'argent ont tendance à s'aligner avec ceux de fer, cela est dû au magnétisme dominant de fer devant celui de l'argent. La polarisation de l'argent à l'interface est très petite ($\mu_{Ag} = 0.034 \mu_B$), voir tableau (4.2).

Le plan de fer à l'interface ne "ressent" pas la même chose comme dans le système $Fe_1/Ag(001)$, ici il est séparé de la surface par un plan de fer ce qui favorise l'effet de l'interface et diminuer le moment magnétique des atomes de fer obtenu dans le système précédent. Le moment magnétique à la surface va augmenter, cela est dû au faite que les atomes de fer à la surface ont un nombre de coordination plus petit que celui des atomes de fer massif [102, 105, 106], alors l'effet de surface l'emporte devant l'effet d'interface et ainsi donc on a une augmentation du moment.

Le comportement magnéto-optique

Pour le système $Fe_2/Ag(001)$, le spectre des rotations Kerr calculé dans la géométrie polaire est illustré dans la figure (4.12). Ce spectre est caractérisé par un seul pic négatif, qui a lieu dans le domaine des radiations visibles à une énergie $E = 2.802 \text{ eV}$. La valeur de la rotation Kerr correspondante à ce pic est $\theta_k = -0.496^\circ$. Les pics pour les basses énergies sont négligés car nous avons pas pris en compte le terme de Drude pour les basses fréquences. D'après la figure (4.12), le pic qui caractérise notre système est décalé vers les énergies plus petites par rapport au système précédent.

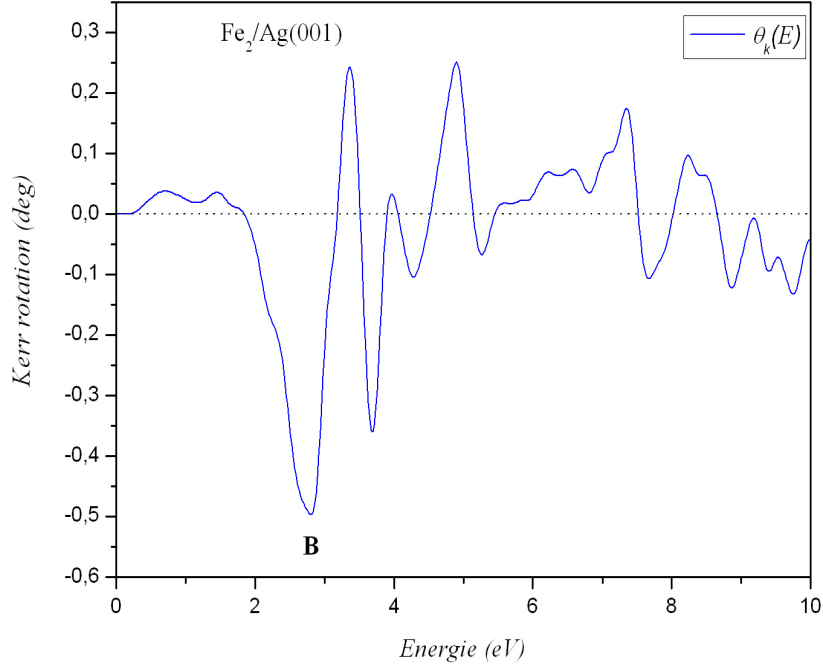


FIG. 4.12 – *Spectre des rotations θ_k du système $Fe_2/Ag(001)$*

Les pics positifs deviennent très petits en comparaison avec le pic négatif. Pour expliquer l'origine microscopique de ce pic négatif, nous allons suivre la même discussion que celle de premier système. Alors les différents spectres qui caractérisent ce système sont illustrés dans les figures (4.13), (4.14), (4.15) et (4.16). L'analyse qualitative de pic apparaît dans le spectre (4.12) et d'après la courbe (4.16) où les courbes s et p sont multipliées par un facteur de 10 afin d'approximer leurs formes, nous avons constaté que notre pic correspond aux transitions $s \rightarrow p$ localisées dans la zone de Brillouin aux points de haute symétrie Z et Γ dans le plan de fer à la surface. Par conséquent, la figure (4.16) montre clairement ses transitions. Ce que nous avons remarqué d'après cette figure c'est bien que la courbe s coïncide avec la courbe p à la même énergie de notre pic dans le système $Fe_2/Ag(001)$.

Il y a une autre manière de trouver quel type de transitions inter-bandes responsables de la réponse magnéto-optique dans le spectre (4.12), c'est bien d'introduire un programme Fortran dans le code LMTO basé sur les règles de selections figurant dans les équations (3.88), (3.89) et (3.90) en spécifiant l'intervalle des bandes initiales occupées et l'intervalle des bandes finales vides. Autrement dit, d'après le spectre des projections des densités partielles des états (4.16), nous avons cherché les états localisés et nous avons calculé les états initiaux occupés et les états finaux vides correspondants aux différentes couches s , p et d . La définition exacte de l'origine microscopique de pic dans le spectre (4.12) est devenue possible, donc le pic **B** est à l'origine des transitions $s \rightarrow p$ localisées dans la zone de Brillouin aux points de haute symétrie Z et Γ .

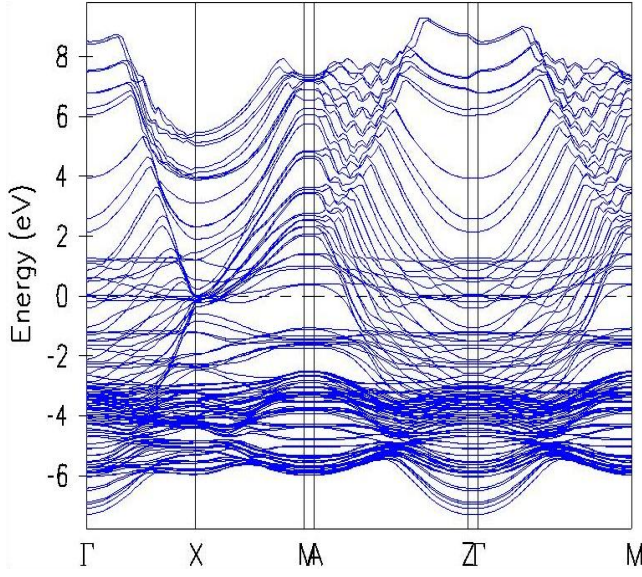


FIG. 4.13 – La structure de bande d'énergie de système $Fe_2/Ag(001)$ donnée par la méthode auto-cohérente SPR-LMTO-ASA

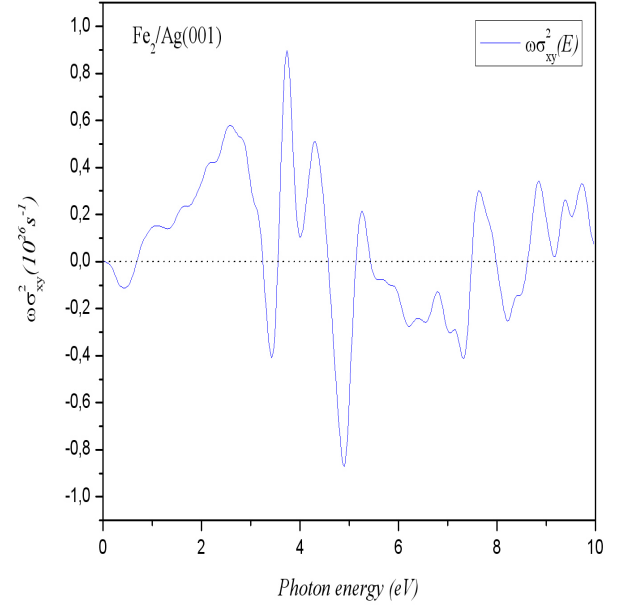


FIG. 4.14 – L'absorption calculée des éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité optique du système $Fe_2/Ag(001)$

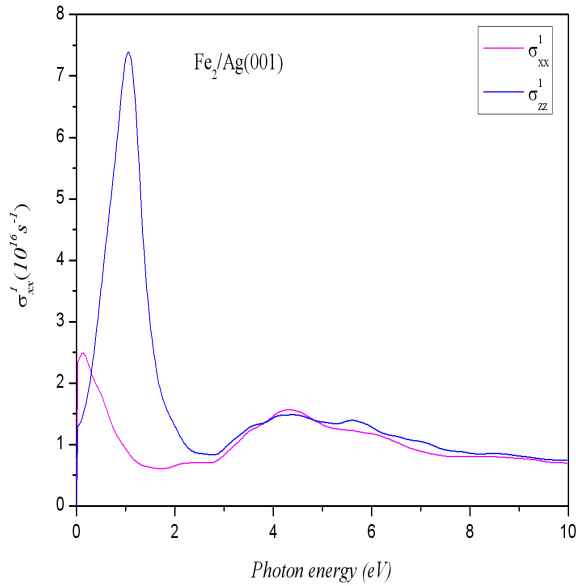


FIG. 4.15 – Les contributions inter-bandes à σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 divisées par un facteur 10 du système $Fe_2/Ag(001)$ pour $\vec{M} \parallel \vec{z}$

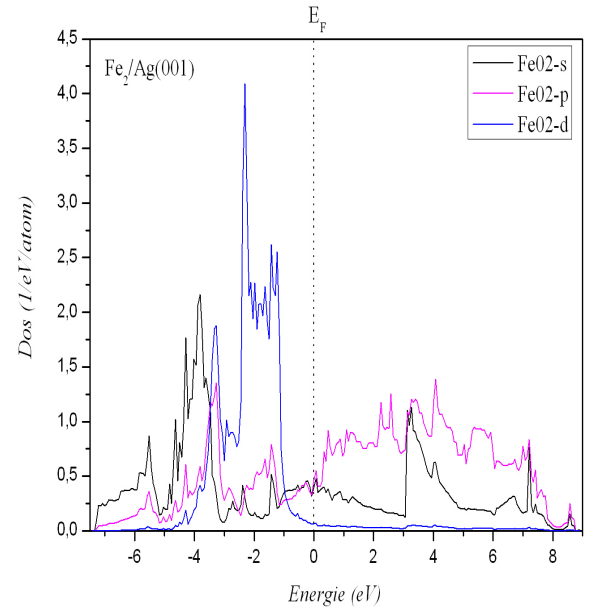


FIG. 4.16 – La projection des densités partielles des états dans le système $Fe_2/Ag(001)$, (les états s et p sont multipliés par un facteur 10)

4.6.3 Le système $Fe_3/Ag(001)$

Le comportement structural

Le dépôt de troisième plan de fer a complété la première maille conventionnelle, la structure tétragonale centrée de fer apparaît clairement. Pour mettre en évidence cette structure, nous avons optimisé l'énergie totale du système en fonction de la distance entre le deuxième et le troisième plan de fer, et à l'aide de fit énergie en série aux puissances, nous avons obtenu le résultat schématisé dans la figure suivante :

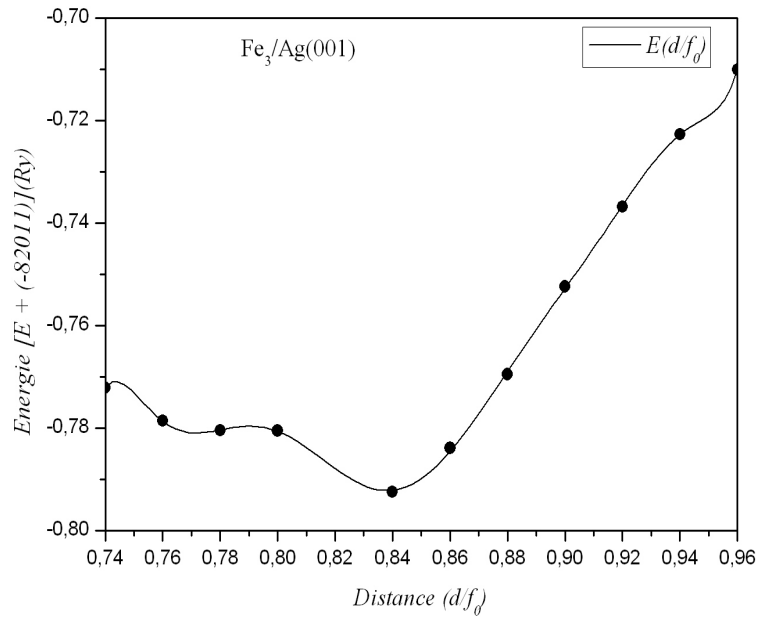


FIG. 4.17 – Optimisation de l'énergie en fonction de la distance du système $Fe_3/Ag(001)$

L'équilibre est atteint à un rapport de 0.837 entre la distance recherchée d et la distance de référence f_0 . D'après la courbe (4.17), la distance optimale entre le deuxième et le troisième plan de fer est $d_{Fe_2-Fe_3} = 1.70 \text{ \AA}$. L'énergie qui correspond à cette distance est (-0.792 Ry) dans l'échelle de la courbe (4.17). En regroupant toutes les données structurales obtenues par ce présent calcul et les deux autres, nous avons trouvé que le fer cristallise dans la structure *bct* ayant les caractéristiques $a = b = 2.889 \text{ \AA}$ et $c = 3.32 \text{ \AA}$, le facteur de tétragonalité $c/a = 1.14$.

Cette nouvelle structure de fer est à l'origine des deux effets, l'effet des propriétés élastiques du système et l'effet du substrat. En effet, l'énergie élastique totale du système n'est minimale que lorsque le système atteint sa distance d'équilibre, et c'est ça qu'on appelle le processus d'optimisation de l'énergie. D'autre part, la différence des modules de Young de l'argent et le fer et la différence des paramètres de maille de ses deux éléments influencent sur la structure cristalline de fer. Alors les positions des atomes de fer sont affectées par le substrat i.e l'argent impose les sites des atomes de fer dans le système.

Le comportement magnétique

Après avoir complété la première maille conventionnelle de fer, l'axe de facile aimantation apparaît clairement dans la direction (001), et nous avons calculé les moments magnétiques par atome pour chaque plan atomique à l'aide des équations (4.1) et (4.2). Les propriétés magnétiques obtenues à partir des densités d'états partielles sont schématisées dans les figures ci-dessous.

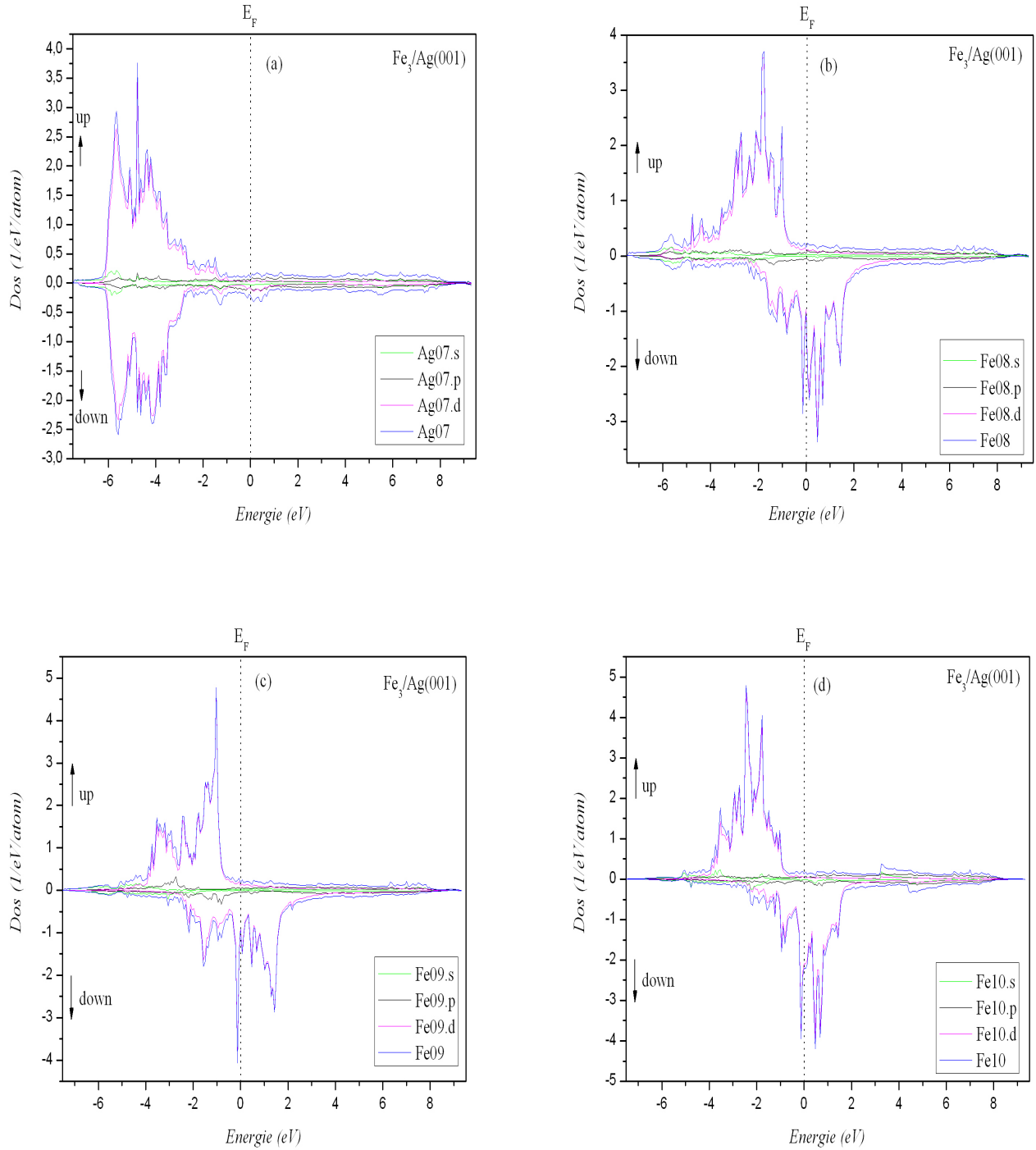


FIG. 4.18 – Les densités d'états du système $\text{Fe}_3/\text{Ag}(001)$

Dans ces figures, nous avons négligé les densités partielles des couches f pour les systèmes

$Fe_n/Ag(001)$. Comme l'essentiel des propriétés magnétiques provient de bande d , nous nous sommes donc intéressés à cette bande.

Les résultats obtenus de calcul des différents moments magnétiques par atome pour chaque plan atomique du système $Fe_3/Ag(001)$ sont résumés dans le tableau suivant :

	$\mu_s(\mu_B)$	$\mu_l(\mu_B)$	$\mu_{tot}(\mu_B)$
Ag(c)	0.00	0.00	0.00
Ag($I-I$)	0.025	0.004	0.029
Fe(I)	2.784	0.101	2.885
Fe($I+1$)	2.498	0.091	2.589
Fe($I+2$)	3.001	0.131	3.132

TAB. 4.3 – Les moments magnétiques calculés en unité de magnéton de Bohr du système $Fe_3/Ag(001)$

D'après le tableau précédent, on constate que la polarisation de l'argent à l'interface disparaît de plus en plus lorsque le nombre de plans atomiques n de fer augmente. En revanche le moment magnétique de plan intermédiaire dans la maille conventionnelle de fer a diminué de manière à se rapprocher de la valeur de fer massif $\mu_{Fe} = 2.2 \mu_B$. Cela est dû au fait que ce plan est confiné entre le premier et le troisième plan de fer, séparé de l'interface et de la surface par un plan de fer, et les mêmes discussions autour de système $Fe_2/Ag(001)$ restent valable pour ce système. Le moment à la surface étant toujours le plus important.

Le comportement magnéto-optique

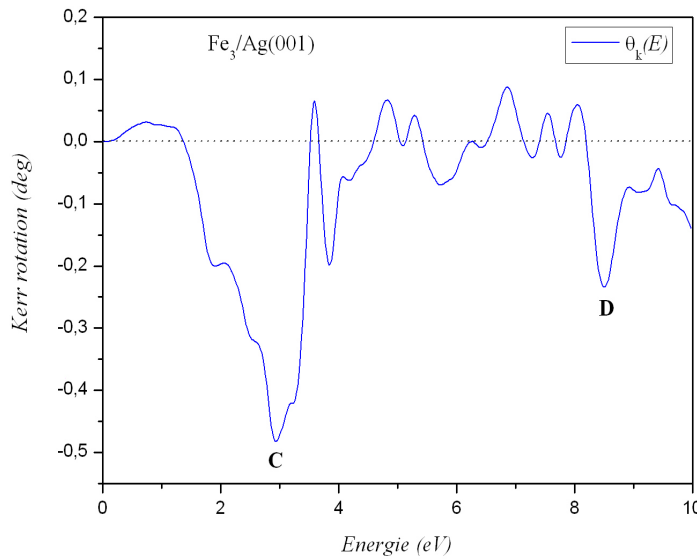


FIG. 4.19 – Spectre des rotations θ_k du système $Fe_3/Ag(001)$

Le spectre des rotations Kerr calculé pour le système $Fe_3/Ag(001)$ est caractérisé par deux pics négatifs **C** et **D**. Le premier a lieu dans le domaine visible à une énergie $E = 2.925 \text{ eV}$, la valeur de la rotation Kerr correspondante est $\theta_k = -0.482^\circ$. Le deuxième pic a lieu dans le domaine ultraviolet à une énergie $E = 8.508 \text{ eV}$, avec θ_k correspondant égale à -0.233° . Les pics positifs sont très petits comparés avec le pic **C**. Dans ce système on va s'intéresser uniquement au pic **C** en raison de la réponse magnéto-optique qu'il décrit. Et pour commenter ce résultat nous allons baser notre discussion sur une analyse qualitative combinée entre la structure de bande, le spectre d'absorption des éléments non-diagonaux du tenseur de conductivité optique, les spectres des projections des densités partielles des états et aussi les contributions inter-bandes au σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 .

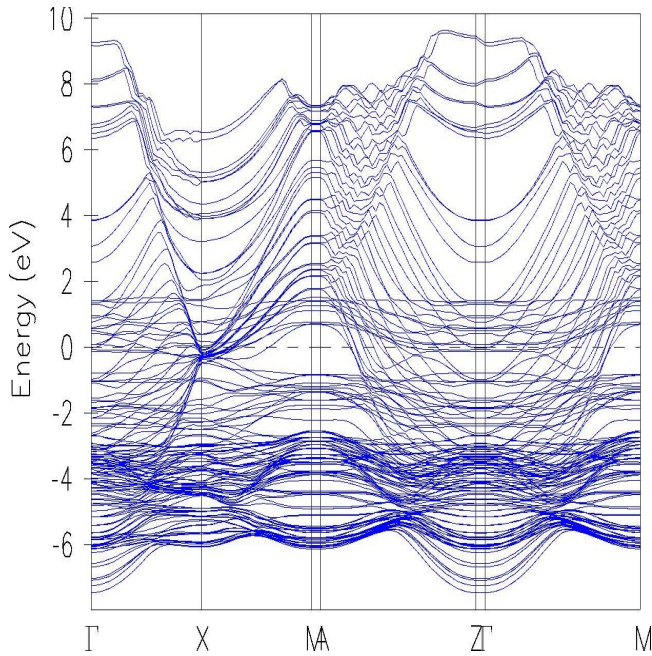


FIG. 4.20 – La structure de bande d'énergie de système $Fe_3/Ag(001)$ donnée par la méthode auto-cohérente SPR-LMTO-ASA

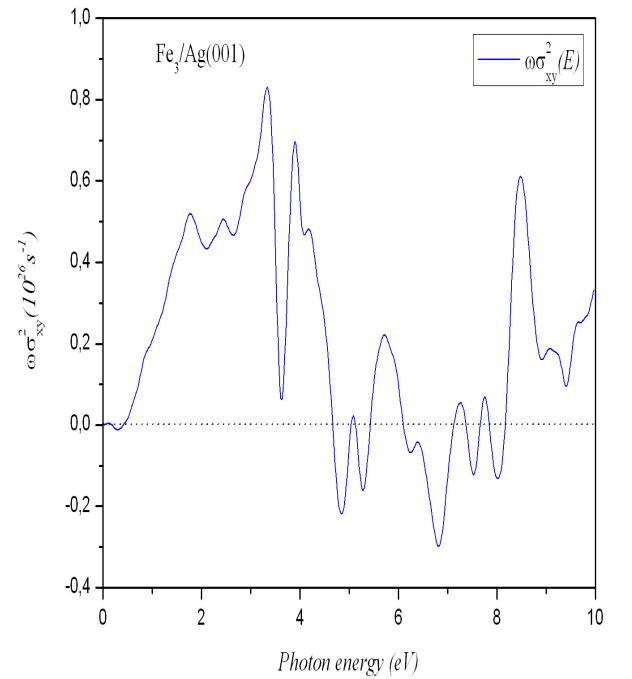


FIG. 4.21 – L'absorption calculée des éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité optique du système $Fe_3/Ag(001)$

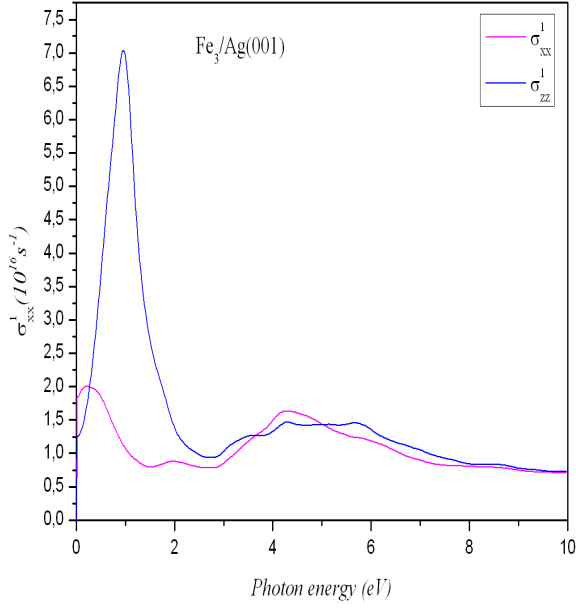


FIG. 4.22 – Les contributions inter-bandes à σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 divisées par un facteur 10 du système $Fe_3/Ag(001)$ pour $\vec{M} \parallel \vec{z}$

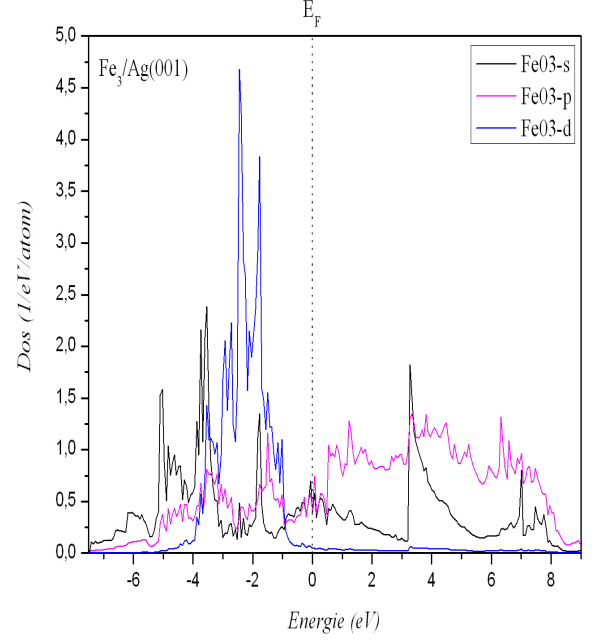


FIG. 4.23 – La projection des densités partielles des états dans le système $Fe_3/Ag(001)$, (l'états d est divisé par un facteur 10)

Dans cette présente étude nous avons 134 bandes d'énergie dans la courbe de structure de bande, voir figure (4.20) donc on a 133! cas possibles de transition entre les différentes couches s , p et d . Il est difficile de trouver les numéros des bandes d'énergie ont comme l'origine microscopique des pics apparaissant dans le spectre des rotation Kerr. Une méthode alternative s'appuie sur les techniques numériques donne exactement les bandes responsables et leurs localisations dans la zone de Brillouin. De la même façon que précédemment, on cherche l'origine microscopique des deux pics qui apparaissent dans le spectre (4.19). Alors le pic **C** est dû principalement aux transitions $s \rightarrow p$ dans le plan de fer à la surface, localisé dans la zone de Brillouin aux points de haute symétrie Z et Γ .

Le pic **D** correspond aussi aux transitions $s \rightarrow p$. Il est localisé dans la zone de Brillouin au point de haute symétrie X , voir figure (4.20).

Les bandes d'énergie dans les systèmes $Fe_n/Ag(001)$ avec $n = 1, 2, 3$ sont très serrées et le gap d'énergie disparaît.

4.7 Comparaison

Nous avons fait une comparaison entre les trois systèmes étudiés afin de voir l'évolution des propriétés magnétiques et les propriétés magnéto-optiques en fonction de nombre $n = 1, 2, 3$ de plans atomiques de fer à déposer sur le substrat de sept plans atomiques d'argent.

4.7.1 L'évolution des propriétés magnétiques

La comparaison entre les trois systèmes étudiés est dans le but de mettre en relief l'effet de l'épaisseur de fer sur les propriétés magnétiques, pour cela nous avons rassemblé dans le tableau suivant tous les résultats obtenus de calcul des moments magnétiques en unité de magnéton de Bohr μ_B pour les trois systèmes étudiés.

système	$Ag(c)$	$Ag(I - 1)$	$Fe(I)$	$Fe(I + 1)$	$Fe(I + 2)$
$Fe_1/Ag(001)$	0.000	-0.026	3.096		
$Fe_2/Ag(001)$	0.000	0.034	2.814	3.009	
$Fe_3/Ag(001)$	0.000	0.029	2.885	2.589	3.132

TAB. 4.4 – Les moments magnétiques calculés en unité de magnéton de Bohr dans les trois systèmes

D'après le tableau (4.4), les plans de fer à la surface ont tendance à préserver les mêmes valeurs du moment magnétique dans les systèmes $Fe_n/Ag(001)$ avec $n = 1, 2, 3$. Pour $n = 2, 3$ les moments magnétiques de fer à l'interface ont diminué en raison que le plan d'interface n'est pas en contact avec le vide. Pour $n = 3$, le moment de plan intermédiaire de fer diminue de telle sorte à se rapprocher de la valeur de fer massif, car il est situé entre deux plans de même nature.

Nous avons comparé nos résultats figurant dans le tableau (4.4) avec d'autres travaux ultérieurs [95, 108, 114] et nous avons remarqué la même tendance que nous avons trouvée.

La rupture de symétrie aux interfaces de ces systèmes a été confirmée qu'elle contribue directement aux caractéristiques des propriétés magnétiques, tel que l'augmentation des moments magnétiques, des anisotropies magnétiques à la surface et à l'interface, la réduction de la température de Curie et ainsi de suite [130].

L'augmentation des moments magnétiques a été prévue par les calculs théoriques [95, 131, 132, 133]. Elle a été confirmée par les observations expérimentales [134, 135] que le moment magnétique de fer dans le système de 1-2 mono-couches de fer sur $Ag(001)$ est augmenté près de 30% [130] comparé à la valeur de fer massif. Dans notre étude, nous avons eu une augmentation de 29.75% du moment magnétique de fer à la surface lorsque la première maille conventionnelle de fer se complète. Une grande attention était payée sur l'anisotropie magnétique théoriquement [96, 136] et expérimentalement [137, 138, 139], lorsque les systèmes $Fe_n/Ag(001)$ avec $n = 1, 2, 3$ montrent une anisotropie magnétique perpendiculaire [130]. Cela est dû généralement à la compétition entre la magnéto-élastique, la magnéto-cristalline et l'anisotropie de forme [130, 140].

4.7.2 L'évolution des propriétés magnéto-optiques

L'évolution des propriétés magnéto-optiques en fonction de l'épaisseur de film mince de fer est donnée dans la figure (4.24). D'après cette figure nous avons remarqué que le spectre des systèmes $Fe_n/Ag(001)$ est caractérisé par un pic négatif au voisinage de l'énergie $E = 3eV$ qui tend à se déplacer vers les énergies petites lorsque n augmente.

Le pic négatif à $E = 3.50eV$ dans le système $Fe_1/Ag(001)$ devenu négligeable après le dépôt de deuxième plan atomique de fer.

Les pics positifs s'atténuent progressivement jusqu'à ce qu'ils disparaissent lorsque le nombre n de plans atomiques de fer augmente.

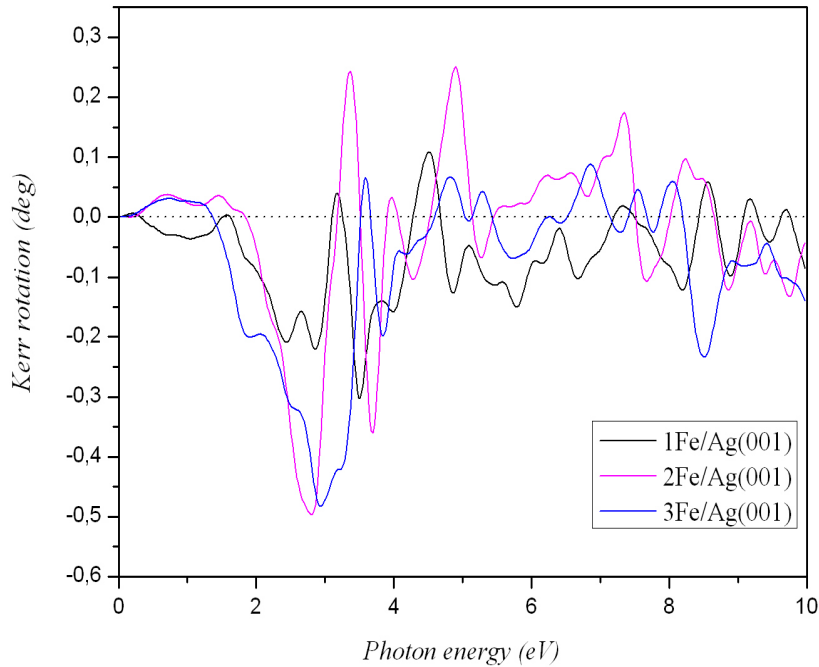


FIG. 4.24 – Spectre des rotations θ_k dans le système $Fe_n/Ag(001)$

Les énergies des pics ainsi leurs valeurs en θ_k dans le spectre (4.24) sont proportionnelles aux moments magnétiques des plans de fer à la surface dans les systèmes $Fe_n/Ag(001)$ avec $n = 1, 2, 3$. La réponse magnéto-optique varie en fonction de nombre de plans atomiques n , cela est dû à l'effet de la structure cristalline, l'axe de facile aimantation est selon l'axe des z et aussi à la nature métallique du substrat.

Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et magnéto-optiques du film ultra-mince de fer épitaxié sur le substrat d'argent, susceptible d'être utilisé dans les applications technologiques notamment dans le domaine de stockage et d'enregistrement magnétique. Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de l'effet Kerr magnéto-optique dans sa géométrie polaire par le calcul des spectres des rotations Kerr en fonction des énergies des photons incidents.

La réponse magnéto-optique ne peut avoir lieu que dans le cas où l'on tient compte de couplage spin-orbite, d'où la nécessité d'introduire une approche purement relativiste. Le couplage spin-orbite est introduit directement dans l'Hamiltonien de Dirac. Pour expliquer l'origine microscopique des pics apparaissant dans les spectres des rotations Kerr, nous avons fait une analyse qualitative combinée de la structure de bande, de projection des densités partielles des états, des éléments non-diagonaux du tenseur de conductivité optique et des contributions inter-bandes aux σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 .

La structure de bande a été calculée par la méthode SPR-LMTO-ASA (Spin Polarized Relativistic-Linear Muffin-Tin Orbitales-Atomic Sphere Approximation) dans le cadre de l'approximation LSDA avec les corrections combinées et le potentiel d'échange-corrélation paramétré de Von-Barth Hedin où les calculs sont auto-cohérents. Les éléments du tenseur de conductivité optique sont calculés dans le cadre du formalisme de la réponse linéaire de Kubo-Greenwood qui sont en terme de somme des transitions inter-bandes et intra-bandes, quant au terme dû à Drude n'est pas pris en compte pour les radiations de basses fréquences.

Le système $Fe/Ag(001)$ a été réalisé par le dépôt de la couche mince ferromagnétique du fer sur le substrat d'argent. Les distances inter-planes a été calculées par le processus d'optimisation de l'énergie élastique totale en fonction des distances d'équilibres, et nous avons trouvé que le film de fer cristallise dans la structure *bct* (Body Centered Tetragonal) avec $a = b = 2.889 \text{ \AA}$ et $c/a = 1.14$. Cette structure favorise un axe de facile aimantation selon la direction de dépôt du film de fer et elle a conduit à un couplage ferromagnétique entre les plans de fer à la surface [141], et l'augmentation du moment magnétique de fer est de 29.75% par rapport à la valeur de fer massif qui est en bon accord avec la littérature [130].

L'étude de spectre de la réponse magnéto-optique dans le système $Fe_n/Ag(001)$, $n = 1, 2, 3$ à la fois a été caractérisée par un pic négatif dans le domaine des radiations visibles au voisinage de $E = 3 \text{ eV}$. Les pics positifs ont tendance à s'atténuer lorsque n augmente.

Table des figures

3.1	<i>Les différentes configurations de l'effet Kerr.</i>	41
4.1	<i>La comparaison des densités d'états de l'Ag en bulk sur le plan central du substrat constitué de sept plans d'Ag</i>	53
4.2	<i>La super-cellule de trois couches de fer épitaxiées sur un substrat de sept plans d'Ag selon la direction cristallographique (001)</i>	54
4.3	<i>Optimisation de l'énergie en fonction de la distance dans le système $Fe_1/Ag(001)$.</i>	55
4.4	<i>Les densité d'états du système $Fe_1/Ag(001)$, (a)-le premier plan de fer, (b)- le plan d'argent à l'interface</i>	56
4.5	<i>Spectre des rotations θ_k du système $Fe_1/Ag(001)$</i>	58
4.6	<i>La structure de bande d'énergie de système $Fe_1/Ag(001)$ donnée par la méthode auto-cohérente SPR-LMTO-ASA</i>	59
4.7	<i>L'absorption calculée des éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité optique du système $Fe_1/Ag(001)$</i>	59
4.8	<i>Les contributions inter-bandes à σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 divisées par un facteur 10 du système $Fe_1/Ag(001)$ pour $\vec{M} \parallel \vec{z}$.</i>	59
4.9	<i>La projection des densités partielles des états dans le système $Fe_1/Ag(001)$, (les états s et p sont multipliés par un facteur 10)</i>	59
4.10	<i>Optimisation de l'énergie en fonction de la distance dans le système $Fe_2/Ag(001)$</i>	61
4.11	<i>Les densité d'états du système $Fe_2/Ag(001)$</i>	62
4.12	<i>Spectre des rotations θ_k du système $Fe_2/Ag(001)$</i>	64
4.13	<i>La structure de bande d'énergie de système $Fe_2/Ag(001)$ donnée par la méthode auto-cohérente SPR-LMTO-ASA</i>	65
4.14	<i>L'absorption calculée des éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité optique du système $Fe_2/Ag(001)$</i>	65
4.15	<i>Les contributions inter-bandes à σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 divisées par un facteur 10 du système $Fe_2/Ag(001)$ pour $\vec{M} \parallel \vec{z}$.</i>	65
4.16	<i>La projection des densités partielles des états dans le système $Fe_2/Ag(001)$, (les états s et p sont multipliés par un facteur 10)</i>	65
4.17	<i>Optimisation de l'énergie en fonction de la distance du système $Fe_3/Ag(001)$</i>	66
4.18	<i>Les densités d'états du système $Fe_3/Ag(001)$</i>	67
4.19	<i>Spectre des rotations θ_k du système $Fe_3/Ag(001)$</i>	68

4.20	<i>La structure de bande d'énergie de système $Fe_3/Ag(001)$ donnée par la méthode auto-cohérente SPR-LMTO-ASA</i>	69
4.21	<i>L'absorption calculée des éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité optique du système $Fe_3/Ag(001)$</i>	69
4.22	<i>Les contributions inter-bandes à σ_{xx}^1 et σ_{zz}^1 divisées par un facteur 10 du système $Fe_3/Ag(001)$ pour $\vec{M} \parallel \vec{z}$</i>	70
4.23	<i>La projection des densités partielles des états dans le système $Fe_3/Ag(001)$, (l'états d est divisé par un facteur 10)</i>	70
4.24	<i>Spectre des rotations θ_k dans le système $Fe_n/Ag(001)$</i>	72

Liste des tableaux

- 4.1 *Les moments magnétiques calculés en unité de magnéton de Bohr du système $Fe_1/Ag(001)$* 57
- 4.2 *Les moments magnétiques calculés en unité de magnéton de Bohr du système $Fe_2/Ag(001)$* 63
- 4.3 *Les moments magnétiques calculés en unité de magnéton de Bohr du système $Fe_3/Ag(001)$* 68
- 4.4 *Les moments magnétiques calculés en unité de magnéton de Bohr dans les trois systèmes* 71

Bibliographie

- [1] M. Faraday, Phil. Trans. R. Soc. **136**, 1 (1846).
- [2] J. Kerr, Philos. Mag. **3**, 321 (1877).
- [3] M. J. Freiser, IEEE Trans. Magn. **4**, 152 (1968).
- [4] C. D. Mee and E. D. Daniel, *Magnetic Recording* (McGraw-Hill, New York, 1987).
- [5] M. Mansuripur, *The Physical Principles of Magneto-Optical Recording* (University Press, Cambridge, 1995).
- [6] K. H. J. Buschow, in *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam, 1988), Vol.4, p.588.
- [7] W. Reim and J. Schoenes, in *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam, 1990), Vol.5, p.133.
- [8] J. Schoenes, in *Electronic and Properties of Metals and Ceramics*, Vol.3A Kramer (Verlag Chemie, Weinheim, 1992), p.147, volume editor : K. H. J. Buschow.
- [9] H. Ebert, Rep. Prog. Phys. **59**, 1655 (1996).
- [10] V. N. Antonov, A. N. Yaresko, A. Perlov, V. V. Nemoshkalenko, P. M. Oppeneer and H. Eschrig, Low Temp. Phys. **25**, 527 (1999).
- [11] V. N. Antonov, L. Uba, S. Uba, A. N. Yaresko, A. Perlov and V. V. Nemoshkalenko, Low Temp. Phys. **27**, N (2001).
- [12] P. M. Oppeneer, in *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam, 2000), Vol.13, pp.229-422.
- [13] H. R. Hulme, Proc. R. Soc. (London) Ser. A **135**, 237 (1932).
- [14] C. Kittel, Phys. Rev. **83**, A208 (1951).
- [15] P. N. Argyres, Phys. Rev. **97**, 334 (1955).
- [16] B. R. Cooper, Phys. Rev. **139**, A1504 (1965).
- [17] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).
- [18] A. E. Kondorsky and A. V. Vediaev, J. Appl. Phys. **39**, 559 (1968).
- [19] C. S. Wang and J. Callaway, Phys. Rev. B **9**, 4897 (1974).
- [20] M. Sing, C. S. Wang and J. Callaway, Phys. Rev. B **11**, 287 (1975).
- [21] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).

- [22] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) **84**, 457 (1927).
- [23] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solide State Physics* (Clarendon Press, Oxford, New York, 1976).
- [24] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Vol.I (Allyn and Bacon, Boston, 1970).
- [25] C. Aslangul, *Application de la Mécanique Quantique de l'atome au solide*, (MIP-I6, Paris **6**, 2004/2005), pp.117-124.
- [26] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89, 11, 426 (1928).
- [27] S. F. Matar, *Approches Monoélectroniques*, Site : www.m3pec.u-bordeaux1.fr.
- [28] A. Szabo, N. S. Ostund, *Modern Quantum Chemistry* : Introduction to Advanced Electronic Theory, (McGraw-Hill, New York 1989).
- [29] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [30] J. C. Slater, *The Self Consistent Field for Molecules and Solids in Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol.4 (McGraw-Hill, New York 1974).
- [31] L. H. Thomas, Proc. Cambridge. Soc. **23**, 542 (1927).
- [32] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [33] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [34] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [35] I. Galanakis, Thèse de Doctorat. ULP (2000).
- [36] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge. Philos. Soc. **26**, 376 (1930).
- [37] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [38] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [39] Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 369 (1957).
- [40] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [41] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [42] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [43] S. H. Vosko and L. Wilk, Phys. Phys. B **22**, 3812 (1980).
- [44] J. P. K. Burke, J. P. Perdew and M. Ernzerhof. Journal of Chemical Physics, **109**, 3760 (1998).
- [45] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [46] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [47] H. Ebert, *Relativistic Band structure of Magnetic Solids in Electronic Structure and Physical properties of Solids* (Ed H. Dreyssé. Springer 1998).
- [48] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, tome **II** (Dunod, Paris 1965).
- [49] A. S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, 1965).

- [50] C. Aslangul, *Mécanique Quantique*, tome **II** (MIP-I6, Paris **6**, 2004), pp.153-158.
- [51] J. Korrington, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [52] W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- [53] E. P. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933).
- [54] E. P. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.* **46**, 509 (1934).
- [55] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [56] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (Nauka, Leningrad, 1975), [in Russian].
- [57] V. V. Nemoshkalenko, A. E. Krasovskii, V. N. Antonov, U. Fleck, H. Wonn and P. Ziesche, *Phys. Status. Solidi (b)* **120**, 283 (1983).
- [58] V. Antonov, B. Harmon and A. Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids*, (Kluwer Academic Publishers. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004).
- [59] A. H. MacDonald and S. H. Vosko, *J. Phys. C* **12**, 2977 (1979).
- [60] H. Ebert, *Phys. Rev. B* **38**, 9390 (1988).
- [61] I. V. Solovyev, A. I. Lichtenstein, V. A. Gubanov, V. P. Antropov and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **43**, 14414 (1991).
- [62] A. E. Krasovskii, *Phys. Rev. B* **60**, 12788 (1999).
- [63] R. Feder, F. Rosicky and B. Ackermann, *Z. Phys. B* **52**, 31 (1983).
- [64] P. Strange, J. Staunton and B. L. Gyorffy, *J. Phys. C* **17**, 3355 (1984).
- [65] P. Cortona, S. Doniach and C. Sommers, *Phys. Rev. A* **31**, 2842 (1985).
- [66] R. P. Hunt, *J. Appl. Phys.* **38**, 1652 (1967).
- [67] S. Visovsky, *Czech. J. Phys. B* **34**, 969 (1984).
- [68] H. Ebert, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1665-1735 (1996).
- [69] P. R. Birss, *Selected Topics in Solid State Physics*, vol **III** (Amsterdam, North-Holland 1966).
- [70] W. H. Kleiner, *Phys. Rev.* **142**, 318 (1966).
- [71] D. H. Martin, K. F. Neal and T. J. Dean, *Proc. R. Soc.* **86**, 605 (1965).
- [72] A. P. Cracknell, *J. Phys. C : Solide State Phys.* **2**, 1425 (1965).
- [73] J. B. Kortright and S. K. Kim, *Phys. Rev. B* **62**, 12216 (2000).
- [74] G. Metzger, P. Pluinage and R. Torguet, *Ann. Phys. (Paris)* **10**, 5 (1965).
- [75] Z. I. Yang and M. R. Scheinfein, *J. Appl. Phys.* **74**, 6810 (1993).
- [76] A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic Domains-The Annalysis of Magnetic Microstructures* (Springer, Berlin, 1998).

- [77] R. Vollmer, M. Straub and J. Kirschner, J. Magn. Soc. Japan **20**, **S1**, 29 (1996).
- [78] G. S. Krinchik and R. D. Nuralieva, Sov. Phys. JETP **29**, 724 (1959).
- [79] C. N. Alfonso, A. R. Lagunas, F. Briones and S. Giron, J. Magn. Materials **15-18**, 833 (1980).
- [80] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, vol **II** (Clarendon Press Serises, Oxford, 1878).
- [81] E. J. Rothwell and M. J. Cloud, *Electromagnetics* (CRC Press, 2001).
- [82] R. Fitzpatrick, *Classical Electromagnetism* (PHY 352K, 1997).
- [83] Z. Popović and B. D. Popović, *Introductory Electromagnetics* (Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458, 2000).
- [84] A. O. Barut, *Electrodynamics and Classical Theory of Fields and Particles* (Dover Edition, New York, 1980).
- [85] L. Landau and E. Lifchitz, *Physique Théorique*, tome **IV** (Mir Edition, Moscow, 1972).
- [86] C. C. Tannoudji, J. Dupont-Roc and G. Grynberg, *Photons and Atoms; Introduction to Quantum Electrodynamics* (Wiley Interscience Publication, Cannada, 1997).
- [87] M. Born and E. Wolf, *Prnciples of Optics*, 6thed (Pergamon, Great Britain , 1986).
- [88] K. Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals*, 2nded (Springer, Japan, 2004).
- [89] M. Plischke and B. Bergersen, *Equilibrium Statistical Physics*, 3rded (World Scientific Publishing, British, 2006).
- [90] M. Dressel and G. Griner, *Electrodynamics of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- [91] P. Drude, Phys. Z. **1**, 161 (1900).
- [92] A. Sommerfeld and H. Bethe, *Handbuch der Physik*, edited by H. Geiger and K. Scheel (Springer-Verlag, Berlin, 1933).
- [93] M. E. Rose, *Relativistic Electron Theory* (Wiley, New York, 1961).
- [94] D. M. Schaller, D. E. Bürgler, C. M. Schmidt, F. Meisinger and H-J Güntherodt, Arxiv. Cond. Mat (2008) .
- [95] C. L. Fu, A. J. Freeman and T. Oguchi, Phys. Rev. Lett. **54**, 2700 (1985).
- [96] Chun. Li, A. J. Freeman, H. J. F. Jansen and C. L. Fu, Phys. Rev. B **42**, 5433 (1990).
- [97] O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
- [98] O. K. Andersen, Z. Pawlowska and O. Jepsen, Phys. Rev. B **34**, 5253 (1986).
- [99] O. K. Andersen, T. S-Dasgupta, R. W. Tank, C. Arcangeli, O. Jepsen and G. Krier, *Electronic Structure and Physical Properties of Solid*, edited by H. Dreyssé (Springer, Berlin, 1998).

- [100] H. Skriver, *The LMTO Method* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [101] M. Ondráček, J. Kudrnovský, I. Turek and F. Máca, Arxiv. Cond. Mat (2006).
- [102] V. Popescu, H. Ebert, B. Nonas and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **64**, 184407 (2001).
- [103] D. Wang, A. J. Freeman and H. Krakauer, Phys. Rev. B **26**, 1340 (1982).
- [104] O. Hjortstam et al, Phys. Rev. B **53**, 9204 (1996).
- [105] O. Eriksson, G. W. Fernando, A. M. Boring and R. C. Albers, Solid State Commun. **78**, 801 (1991).
- [106] O. Eriksson, R. C. Albers and A. M. Boring, Phys. Rev. Lett. **66**, 1350 (1991).
- [107] R. Wu and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. **69**, 2867 (1992).
- [108] M. Boukelkoul, M. Kharoubi and H. Haroun, Can. J. Phys. **86** 1421-1426 (2008).
- [109] V. N. Antonov, A. Ya. Perlov, A. P. Shpak and A. N. Yaresko, J. Magn. Magn. Mater. **146**, 205 (1995).
- [110] O. Jepsen and O. K. Andersen, Solid. State. Commun. **9**, 1763 (1971).
- [111] G. Lehman and M. Taut, Phys. Status. Solidi. B **54**, 469 (1972).
- [112] B. T. Jonker et al, Phys. Rev. Lett. **57**, 142 (1986).
- [113] J. Araya-Pochet, C. A. Ballentine and J. L. Erskine, Phys. Rev. B **38**, 7846 (1988).
- [114] K. Louzazna and H. Haroun, Solid. State. Commun. **112**, 649 (1999).
- [115] K. Louzazna and H. Haroun, Thin. Solid. Films. **114**, 374 (2000).
- [116] F. Gautier, Mat. Sci. Forum, **59**, 361 (1990).
- [117] M. Aldén, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosangaard and B. Johansson, Phys. Rev. B **46**, 6303 (1992).
- [118] A. J. Freeman and R. Wu, J. Magn. Magn. Mater. **100**, 497 (1991).
- [119] H. Dreyssé and C. Demangeat, Surf. Sci. Rep. **28**, 65 (1997).
- [120] K. Takanashi, S. Mitani, K. Himi and H. Fujimori, Appl. Phys. Lett, Vol. 72, No. 6 (1998).
- [121] V. N. Antonov, V. P. Antropov, B. N. Harmon, A. N. Yaresko and A. Ya. Perlov, Phys. Rev. B **59**, 14552 (1999).
- [122] H. Ebert, Physica. B **161**, 175 (1989).
- [123] S. V. Halilov and Y. A. Uspenskii, j. Phys : Condens. Matter. **2**, 6137 (1990).
- [124] T. Gasche, M. S. S. Brooks and B. Johnansson, Phys. Rev. B **53**, 296 (1996).
- [125] J. H. Sexton, D. W. Lynch, R. L. Benvow and N. V. Smith, Phys. Rev. B **37**, 2879 (1988).
- [126] D. K. Misemer, J. Magn. Magn. Mater. **72**, 267 (1988).
- [127] K. J. Kim, T. C. Leung, B. N. Harmon and D. W. Lynch, J. Phys : Condens. Matter. **6**, 5069 (1994).

- [128] P. M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht and J. Kübler, Phys. Rev. B **45**, 10924 (1992).
- [129] L. Erskine and E. A. Stern. Phys. Rev. B **8**, 1239 (1973).
- [130] X-D. Ma, T. Nakagawa, T. Yokoyama, Surface. Science. 600, 4605-4612 (2006).
- [131] C. S. Wang, A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 4364 (1981).
- [132] S. Ohnishi, M. Weinert, A. J. Freeman, Phys. Rev. B **30**, 36 (1984).
- [133] R. Richter, J. G. Gay, J. R. Smith, Phys. Rev. Lett. **54**, 2704 (1985).
- [134] C. L. Wooten, J. Chen, G. A. Mulhollan, J. L. Erskine, J. T. Markert, Phys. Rev. B **49**, 10023 (1994).
- [135] J. A. C. Bland, C. Daboo, B. Heinrich, Z. Celinski, R. D. Batsen, Phys. Rev. B **51**, 258 (1995).
- [136] J. G. Gay, R. Richer, J. Appl. Phys. **61**, 3362 (1987).
- [137] Z. Q. Qiu, J. Pearson, S. D. Ballentine, Phys. Rev. Lett. **70**, 1006 (1993).
- [138] A. Berger, H. Hopster, Phys. Rev. Lett. **76**, 519 (1996).
- [139] D. M. Schaller, D. E. Bürgler, C. M. Schmidt, F. Meisinger and H-J Güntherodt, Phys. Rev. B **59**, 14516 (1999).
- [140] D. Matsumura, T. Yokoyama, K. Amemiya, S. Kitagawa, T. Ohya, Phys. Rev. B **66**, 024402 (2002).
- [141] S. Blügel, Phys. Rev. Lett. **68**, 6 (1992).