

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعيدة د.مولاي الطاهر

Université de Saida Dr MOULAY Tahar



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الفيزياء

Département de Physique

N° d'Ordre

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master**

En Physique

**Spécialité : Physique des Rayonnements**

Thème

## **Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des matériaux Rh<sub>3</sub>Ti et Rh<sub>3</sub>V par la méthode FP-LAPW**

Présenté par :

■ Mr. : BOUCHENAF A Cheikh

Soutenu le : 08 Juin 2023

Devant le jury composé de :

Président Mme. BENHALIMA Nadia  
Examinateur Mr. ELKEURTI Mohammed  
Rapporteur Mme. OULD KADA  
Mokhtaria  
Co-Rapporteur Mr. DOUMI Bendouma

MCA Université de Saida – Dr. Moulay Tahar  
Pr Université de Saida – Dr. Moulay Tahar  
MCA Université de Saida – Dr. Moulay Tahar  
Pr Université de Saida – Dr. Moulay Tahar

**Année universitaire 2022/2023**

## ***Dédicace :***

À mes chers parents,

En ce jour de ma réussite, je souhaite vous dédier ces quelques mots empreints d'amour et de gratitude. Votre présence constante, votre soutien indéfectible et votre bienveillance inconditionnelle ont été les piliers de ma réussite. Vous êtes mes sources d'inspiration, mes plus grands admirateurs et mes meilleurs amis. Je vous remercie du fond du cœur pour tout ce que vous avez fait pour moi. Je vous aime infiniment.

À tous mes enseignants, amis et collègues,

Je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance pour votre soutien, votre guidance et votre amitié tout au long de ce parcours. Vos encouragements, vos conseils et votre présence ont été essentiels dans ma réussite. Je suis reconnaissant(e) d'avoir eu la chance de vous connaître et de partager cette expérience avec vous. Votre impact positif dans ma vie restera à jamais gravé dans mon cœur.

Avec amour et gratitude,

## *Remerciements :*

Au nom d'Allah, Le Miséricordieux, Le Tout-Miséricordieux,

Je souhaite exprimer ma gratitude à Allah pour Sa guidance, Sa grâce et Sa bénédiction tout au long de mon parcours académique. C'est grâce à Sa volonté et à Sa bienveillance que j'ai pu atteindre ce moment de réussite.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance envers mon encadreur, Ould Kada Mokhtaria. Votre soutien, votre expertise et votre engagement ont été essentiels pour mener à bien ce projet. Votre guidance précieuse a été une source d'inspiration et m'a permis de me surpasser.

Je souhaite remercier chaleureusement les membres du jury Madame BENHALIMA Nadia Monsieur Elkeurti Mohammed et Monsieur Doumi Bendouma, pour leur temps, leur évaluation objective et leurs précieux commentaires. Leur expertise a contribué à enrichir mon travail et à me pousser à donner le meilleur de moi-même.

Je n'oublie pas de remercier tous les enseignants et le personnel de la section de physique de l'université de Saida. Leur dévouement, leurs connaissances partagées et leur soutien constant ont joué un rôle crucial dans ma formation et ma réussite académique. Leur passion pour l'enseignement a été une source d'inspiration.

Que mes remerciements parviennent à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à mon parcours universitaire. Leur impact positif restera gravé dans ma mémoire et je serai toujours reconnaissant(e) envers eux.

Enfin, je ne peux terminer ces remerciements sans exprimer ma gratitude à ma famille et à mes proches pour leur amour, leur soutien inconditionnel et leurs encouragements tout au long de ce chemin. Leur présence a été un pilier essentiel dans ma réussite.

Que la paix et les bénédictions d'Allah soient sur vous tous.

# Liste des abréviations

DFT :Density Functional Theory

LDA : Local Density Approximation (Approximation de Densité Locale)

GGA : Generalized Gradient Approximation (Approximation du Gradient Généralisée)

LAPW : Linearized Augmented Plane Wave (Onde Plane Augmentée Linéarisée)

APW: Augmented Plane Wave (Onde Plane Augmentée)

FP-LAPW: Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (Onde Plane Augmentée Linéarisée en Potentiel Complet)

LAPW+LO: Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals (Onde Plane Augmentée Linéarisée + Orbitales Locales)

LCAO :combinaison linéaire d'orbitales atomiques

APW : ondes planes augmentées

# Liste des figures

<b>Figure I.1: Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.</b>	<b>18</b>
<b>Figure II.1: Potentiel « Muffin-Tin »</b>	<b>24</b>
	<b>33</b>
<b>Figure II.2 : Organigramme du code WIEN2k [4].</b>	
<b>Figure III.1 : Représentation de la structure cristallisée des composés Rh<sub>3</sub>X (Ti,V)</b>	<b>38</b>
<b>Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par GGA du Rh<sub>3</sub>Ti.</b>	<b>41</b>
<b>Figure III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par GGA du Rh<sub>3</sub>V</b>	<b>41</b>
<b>Figure III.4.A: La structure de bande électronique de Rh<sub>3</sub>Ti</b>	<b>46</b>
<b>Figure III.4.B: La structure de bande électronique de Rh<sub>3</sub>Ti,V</b>	<b>47</b>
<b>Figure III.5: la densité d'état totale (TDOS) du Rh<sub>3</sub>Ti</b>	<b>48</b>
<b>Figure III.6: la densité d'état totale (TDOS) du Rh<sub>3</sub>V</b>	<b>49</b>

# Liste des tableaux

**Tableau III.1** : les valeurs de rayon mufin-tin et la configuration électronique de Rh<sub>3</sub>Ti et Rh<sub>3</sub>V **39**

**Tableau III-2**: Calcul de la constante du réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et la première dérivée du module de compressibilité  $B'_0$  du composé Rh<sub>3</sub>Nb. **42**

**Tableau III.3**: Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  en (GPa) des composés Rh<sub>3</sub>Ti et Rh<sub>3</sub>V. **50**

# Résumé

Cette étude s'est concentrée sur l'analyse des propriétés structurales, électroniques et élastiques des matériaux Rh<sub>3</sub>Ti et Rh<sub>3</sub>V en utilisant une approche de calcul ab initio basée sur la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) implémentée dans le code WiEn2K. En utilisant l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) pour le terme d'échange et de corrélation, nous avons réussi à reproduire avec précision les propriétés structurales et électroniques de ces matériaux. Les résultats obtenus concordent favorablement avec d'autres études théoriques pour la structure cubique de ces composés. De plus, nous avons déterminé que les matériaux Rh<sub>3</sub>Ti et Rh<sub>3</sub>V présentent un comportement métallique dans nos calculs. Cette recherche contribue ainsi aux progrès théoriques visant à explorer les différentes caractéristiques de ces matériaux, tout en offrant des perspectives précieuses pour l'interprétation des futures expériences expérimentales.

Mots clés : Calcul ab initio, FP-LAPW, Propriétés structurales, Propriétés électroniques, Comportement métallique, Approximation GGA, Code WiEn2K.

# Abstract

This study focused on analyzing the structural, electronic, and elastic properties of Rh<sub>3</sub>Ti and Rh<sub>3</sub>V materials using the ab initio approach based on the FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) method implemented in the WiEn2K program. By employing the GGA (Generalized Gradient Approximation) approximation for the exchange and correlation term, we were able to accurately reproduce the structural and electronic properties of these materials. The obtained results demonstrated good agreement with other theoretical studies for the bulk structure of these compounds. Additionally, our calculations revealed that Rh<sub>3</sub>Ti and Rh<sub>3</sub>V materials exhibit metallic behavior. Therefore, this study contributes to the theoretical advancements in exploring the various properties of these materials, providing valuable insights for interpreting future experiments.

Keywords: Ab initio calculations, FP-LAPW, Structural properties, Electronic properties, Metallic behavior, GGA approximation, WiEn2K program.

## ملخص

هذه الدراسة تركز على تحليل الخواص الهيكلية والإلكترونية والمرونة لمواد  $Rh_3V$  و  $Rh_3Ti$  باستخدام طريقة  $FP-LAPW$  (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) المنفذة في برنامج  $WIEN2K$ . تم استخدام تقريب  $GGA$  (Generalized Gradient Approximation) لمصطلح التبادل والترابط في هذا النهج. بواسطة هذه الطريقة، تمكنا بنجاح من إعادة إنتاج الخواص الهيكلية والإلكترونية لهذه المواد بطريقة تتفق مع النتائج النظرية الأخرى للهيكل الكتلّي. أظهرت الحسابات أن مواد  $Rh_3V$  و  $Rh_3Ti$  تتصرف بسلك معدني. تساهم هذه الدراسة في الجهود النظرية لاستكشاف الخواص المختلفة لهذه المواد وتقديم أساساً قوياً لتفسير البيانات التجريبية المستقبلية.

الكلمات الرئيسية: دراسة أب إنيديو،  $FP-LAPW$ ، الخواص الهيكلية، الخواص الإلكترونية، سلوك معدني، تقريب  $GGA$ ، برنامج  $WIEN2K$ .

# Table des matières

Dédicace .....	<b>I</b>
Remerciement .....	<b>II</b>
Liste des abréviations.....	<b>III</b>
Liste des figures .....	<b>IV</b>
Liste des tableaux .....	<b>V</b>
Résumé.....	<b>VI</b>
Abstract.....	<b>VII</b>
<b>ملخص</b> .....	<b>VIII</b>
Table des matières.....	<b>IX</b>
Introduction générale .....	<b>1</b>
Chapitre 1: Théorie De La Densité Fonctionnelle DFT	<b>4</b>
I.1. Introduction.....	<b>5</b>
I.2. Fondements théoriques.....	<b>5</b>
I.2.1. Équation de Schrödinger.....	<b>5</b>
I.2.3.Approximation de Born-Oppenheimer .....	<b>6</b>
I.2.3. Approximation de Hartree .....	<b>7</b>
I.2.3.1. Approximation de Hartree Fock.....	<b>9</b>
I.2.3.2 Approximation de Hartree-Fock-Slater.....	<b>10</b>
I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	<b>11</b>
I.3.1 Etat fondamental.....	<b>11</b>
I.3.2. Equations de Kohn-Sham.....	<b>12</b>
I.3.3. Les approximations utilisées en DFT .....	<b>14</b>
I.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	<b>14</b>
I.3.3.2. L'approximation du gradient généralisé ( GGA ).....	<b>15</b>
I.3.4. Le cycle auto-cohérent de la DFT.....	<b>17</b>
Référence.....	<b>20</b>
Chapitre 2 : La méthode LAPW	<b>21</b>

II.1. Introduction.....	22
II.2. - La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	23
II.2.1. La méthode APW.....	23
II.2.3. Principe de la méthode LAPW.....	26
II.3. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....	28
II.4- Développement en orbitales locales .....	28
II.4.1. La méthode LAPW+LO .....	29
II.4.2. La méthode APW+lo .....	30
II.5.- Le concept de la méthode FP-LAPW:.....	31
II.6.- Wien2k:.....	31
Référence.....	34
Chapitre 3 : Résultats et Discussions.....	36
II.1. Introduction.....	37
II.2.- Méthodes de calcul .....	38
II.3. Propriétés structurales.....	40
II.4.- Propriétés électroniques.....	43
II.4.1. Structure de bandes d'énergie.....	43
II.4.2 . Densité d'états.....	44
II.5. Propriétés Mécaniques.....	46
II.5.a. Constantes élastiques.....	46
III. Références bibliographiques.....	49
Conclusion Générale.....	50

*Introduction*  
*générale*

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaine.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques thermodynamiques et optiques.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des molécules et des matériaux.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode FP-LAPW est l'une des plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette étude a pour but la détermination par la méthode FP-LAPW des propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés  $Rh_3Ti$  et  $Rh_3V$ .

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

Le premier chapitre présente un petit historique concernant les méthodes de calculs, ses différents modèles pour résoudre l'équation de Schrödinger, les approches ab initio constituant le fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, ainsi ses principes de base comme la fonctionnelle d'échange corrélation d'énergie. Ce dernier conditionne d'une manière cruciale la qualité des résultats obtenus.

Le deuxième chapitre : nous décrivons la méthode de calcul utilisée dans notre travail, en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k .

Le troisième chapitre consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés  $Rh_3Ti$  et  $Rh_3V$  par la méthode FP-LAPW en utilisant le code Wien2k.

*Chapitre 1: Théorie De  
La Densité  
Fonctionnelle DFT*

## I.1 Introduction :

Les méthodes ab initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional Theory) développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Khon [1] , et qui est une reformulation du problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible le calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

## I.2 Fondements théoriques

### I.2.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger permet de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette équation, pour un système composé de  $N_e$  électrons liés, de coordonnées d'espace  $\vec{r}_i$ , et de  $N_N$  noyaux de charge  $Z_N$ , de masse  $m_N$  et de coordonnées d'espace  $\vec{R}_N$  s'écrit à la forme suivante

$$H\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (I.1)$$

Où  $H$  est l'hamiltonien du système,  $\psi_n$  la fonction d'onde associée au niveau d'énergie  $E_n$ , avec  $n$  un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système.

Le développement de l'hamiltonien  $H$  du système s'écrit

$$H = -\frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (I.2)$$

Les termes contenant les laplaciens  $\Delta_i$  et  $\Delta_N$  représentent l'énergie cinétique respectivement du ième électron et du Nième noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons.

Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales.

### I.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Etant donné que les noyaux sont bien plus lourds que les électrons,  $m_{\text{noyaux}} \approx 1836 m_{\text{électron}}$ . Par conséquent, les électrons réagissant quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. On peut donc théoriquement, en première approximation, étudier séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux, c'est -à-dire, résoudre deux équations de type Schrödinger : l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. C'est l'approximation, dite adiabatique, de Born-Oppenheimer [2]. Dans cette approximation ; on recherche une solution de la fonction  $\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\})$  sous la forme:

$$\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{I.3})$$

Où  $\chi(\{\vec{R}_N\})$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $\vec{R}_N$  des noyaux figés.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (\text{I.4})$$

On fait apparaître un opérateur électronique H<sub>él</sub> de la forme :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.5)$$

Si on remplace (I.3) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{el} \phi_{R_N}(\vec{r}_i) = E_{el}(\vec{R}_N) \phi_{R_N}(\vec{r}_i) \quad (I.6)$$

La fonction  $\phi_{R_N}(\vec{r}_i)$  est une fonction propre de l'opérateur H<sub>el</sub> avec la valeur propre  $E_{el}(\vec{R}_N)$ , pour des positions  $\{\vec{R}_N\}$  des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\vec{R}_N) \right] \chi(\vec{R}_N) = E_{nucl} \chi(\vec{R}_N) \quad (I.7)$$

Où  $E_{el}(\vec{R}_N)$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (I.6), et  $E_{nucl}$  l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les noyaux sont considérés comme gelés leur mouvement n'est pas pris en compte. Il reste donc à résoudre l'hamiltonien électronique  $H_{el}(\vec{R}_N)$ , où les  $\{\vec{R}_N\}$  sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à Ne particules (électrons) insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès que l'on dépasse quelques électrons. Pour ce la des approximations supplémentaires on était mis en point.

### I.2.3 Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (I.6) est impossible du fait d'un grand nombre de particules mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de Ne corps à celui d'une seule particule, ce

qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique  $\phi(\{\vec{r}_i\})$  comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I.8})$$

Cette approximation, prend on considération que les électrons sont indépendants, chacun entre eux mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [3], s'écrit sous la forme:

$$h_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Où l'hamiltonien  $h_i$  à un électron s'écrit

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

Où :

$V_{ext}(\vec{r})$  représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3 r' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I.11})$$

est le potentiel de Hartree pour le ieme électron qui remplace l'interaction coulombienne électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r})$  dans l'équation (II.11) est donnée par

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.12})$$

Où la somme est faite sur les  $N_e$  états monoélectronique occupés.

En substituant les équations (I.10), (I.11) et (I.12) dans (I.9) ; on trouve les équations de Hartree pour un système monoélectroniques :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.13})$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par l'équation (I.11), qui détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (I.12). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ selfconsistante.

Mais, trouver une solution auto-cohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons  $N_e$  mis en jeu est très grand. Très souvent la densité monoélectronique  $\rho_i(\vec{r})$  est supposé égale à la densité électronique totale  $\rho(\vec{r})$ , i.e

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.14})$$

Ainsi, le potentiel subit par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes.

### I.2.3.1 Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [4] a montré que les solutions de l'hamiltonien de Hartree [5] violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux

électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{i+1}, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (I.15)$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas ; car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

Hartree et Fock ont Généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « déterminant de Slater »

$$\phi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (I.16)$$

Où  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\phi$  donnée par l'équation (I.16) conduit aux équations de Hartree-Fock

Pour un système à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 r' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 r' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (I.17)$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [6].

### I.2.3.2 Approximation de Hartree-Fock-Slater

Slater [7] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.18})$$

Où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose  $\alpha=1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode  $X_\alpha$  de Slater soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'AHF (due au fait qu'il est local), deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma monoélectronique est l'approximation de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif.

## I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### I.3.1 Etat fondamental

La DFT permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux. Elle a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [1]. L'idée de Hohenberg et Kohn fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique .

Aujourd'hui, on préfère une formulation légèrement plus générale et plus rigoureuse due à Lévy [8]. Considérons un système de  $N_e$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur

$V_{ext}(\vec{r})$ , l'hamiltonien est alors

$$H_{\text{él-él}} = T + V_{\text{él-él}} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (\text{I.18})$$

Où  $T$  et  $V_{\text{él-él}}$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique et l'interaction entre électrons (en général coulombienne).

Pour des densités  $\rho(\vec{r})$  obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique  $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ , Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{\text{él-él}} | \phi \rangle \quad (\text{I.19})$$

Où le minimum cherché est pris sur tous les  $\phi$  qui donnent la densité  $\rho(\vec{r})$ .  $F[\rho]$  est universelle dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie  $E_{EF}$ , la fonction d'onde  $\phi_{EF}$  et la densité  $\rho_{EF}$ . Ainsi les deux théorèmes de base de la DFT sont :

- L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Cette fonctionnelle peut s'écrire donc, sous la forme :

$$E[\rho] = \int d^3 \vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho] \geq E_{EF} \quad (\text{I.20})$$

- Pour un potentiel  $V_{\text{ext}}$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$\int d^3 \vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho_{EF}(\vec{r}) + F[\rho_{EF}] = E_{EF} \quad (\text{I.21})$$

### I.3.2 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) [9] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.22)$$

Où les quatre termes du nombre de droite de l'équation (I.22) signifient respectivement : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissants, l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, l'énergie de répulsion électrostatique électrons –électrons, et le terme lié à l'échange (qui provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature) , la corrélation (i.e. le fait que statistiquement des électrons d'énergie quasi dégénérée puissent s'échanger et que dynamiquement les électrons peuvent « s'éviter » pour minimiser leur énergie) .

Dans ce cas Kohn et Sham proposent de résoudre le système d'équations auto-cohérentes suivant qui permet de trouver la densité  $\rho(\vec{r})$  qui minimise l'énergie du système

$$\begin{cases} H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (I.23)$$

$\varepsilon_i^{KS}$  et  $\varphi_i(\vec{r})$  étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres monoélectroniques (dites de Kohn-Sham) à partir desquelles on détermine la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ ,  $V_{eff}$  est le potentiel efficace dans le quel se déplacent les particules.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I.24)$$

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{et} \quad V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})}$$

Où l'on a posé

(I.25)

En remplaçant dans l'équation (I.22), l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant le système (I.23), on trouve l'énergie totale de l'état fondamental du système :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int d^3 r d^3 r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3 r V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho]$$
(I.26)

On note que les transformations de Kohn-Sham sont des transformations exactes. Le problème de  $N_e$  électrons en interaction est remplacé par un problème de  $N_e$  électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifié considérablement les calculs.

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes.

Ce terme  $E_{xc}[\rho]$  n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif. Dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations dont nous allons parler ensuite.

### I.3.3 Les approximations utilisées en DFT

#### I.3.3.1 l'approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale (LDA, local Density Approximation) est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange corrélation. C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer  $E_{xc}[\rho]$ . Elle a été proposée par Kohn et Sham [9] pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons (dans le schéma à une particule) varie peu de sa valeur dans le cas homogène. Dans cette approximation, la fonctionnelle peut s'écrire:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3 r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$$
(I.27)

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ , d'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [10], Vosko-Wilk-Nussair [11], Perdew-Zunger [12], à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte - Carlo) de Ceperley et Alder [13] sur le gaz d'électrons.

Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund On obtient alors l'Approximation de la densité local de spin (LSDA, Local Spin Density Approximation) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (I.28)$$

$$\text{Avec: } \rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (I.29)$$

Où  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up* ( $\uparrow$ ) et *down* ( $\downarrow$ ).

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [18, 19, 20]. Les formes analytiques de  $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$  ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

### I.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé GGA

La LSDA donne un bon résultat pour un système avec une densité lentement variable.

Mais comme toute modélisation, la LSDA atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité  $\rho(\vec{r})$  varie localement, à travers son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ .

Les premières tentatives d'approximations consistaient à calculer systématiquement toutes les corrections des gradients de la forme  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ ,  $|\nabla\rho(\vec{r})|^2$ ,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , .... de la LDA.

Cette approche a été appelée l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) dans laquelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépend de manière générale comme une fonction de la densité d'électrons et également de sa variation local.  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est donné par :

$$E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (I.30)$$

Où  $f_{xc}^{GGA}$  dépend en particulier de la GGA utilisée.

En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivant :

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA} - \sum d^3\vec{r} \rho_\sigma(\vec{r})^{4/3} F_x(x_\sigma) \quad (I.31)$$

Avec :

$$x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (I.32)$$

Pour le spin  $\sigma$ , le terme  $x_\sigma$  représente le gradient de densité réduit. La puissance 4/3 au dénominateur pour  $\rho_\sigma$  a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension. En fait,  $\rho_\sigma$  peut être considéré comme une mesure de l'inhomogénéité du système.

Dans la fonctionnelle GGA de Perdew-wang 91 (PW 91) [14] l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_x^{PW91}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2} (E_{x,\uparrow}^{PW91}[2\rho_\uparrow] + E_{x,\downarrow}^{PW91}[2\rho_\downarrow]) \quad (I.33)$$

Car l'énergie d'échange ne concerné que les électrons de même spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (I.31) dans laquelle la fonctionnelle  $F_x(x_\sigma)$  est déterminée par l'expression suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{1 + 0.19646x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4} \quad (\text{I.34})$$

$$\text{Avec: } x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (\text{I.35})$$

Ceci est raffinement par rapport à l'équation (I.32).

L'approximation PW91 qui corrige à la fois l'échange et la corrélation a montré ses performances pour les atomes, les molécules et les surfaces [15]. De nombreuses autres expressions pour les fonctionnelles GGA existent dans la littérature [15]. Ces différentes GGA diffèrent des unes des autres sur la façon de paramétrer les termes de la LDA et la méthode de construction de  $f_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$ . Elles dépendent aussi du choix des observables que L'on cherche à déterminer (structures électroniques, réactivité, structures de bande des systèmes périodiques). En physique, par exemple, la plus utilisée est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof qu'on note généralement PBE [15]. En chimie on utilise celle développée par Becke en 1988 [16], qu'on note BLYP (qui est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de Becke et une fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [17]). L'expression  $F_x(x_\sigma)$  de la correction BLYP est la suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{x_\sigma^2}{1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} \quad (\text{I.36})$$

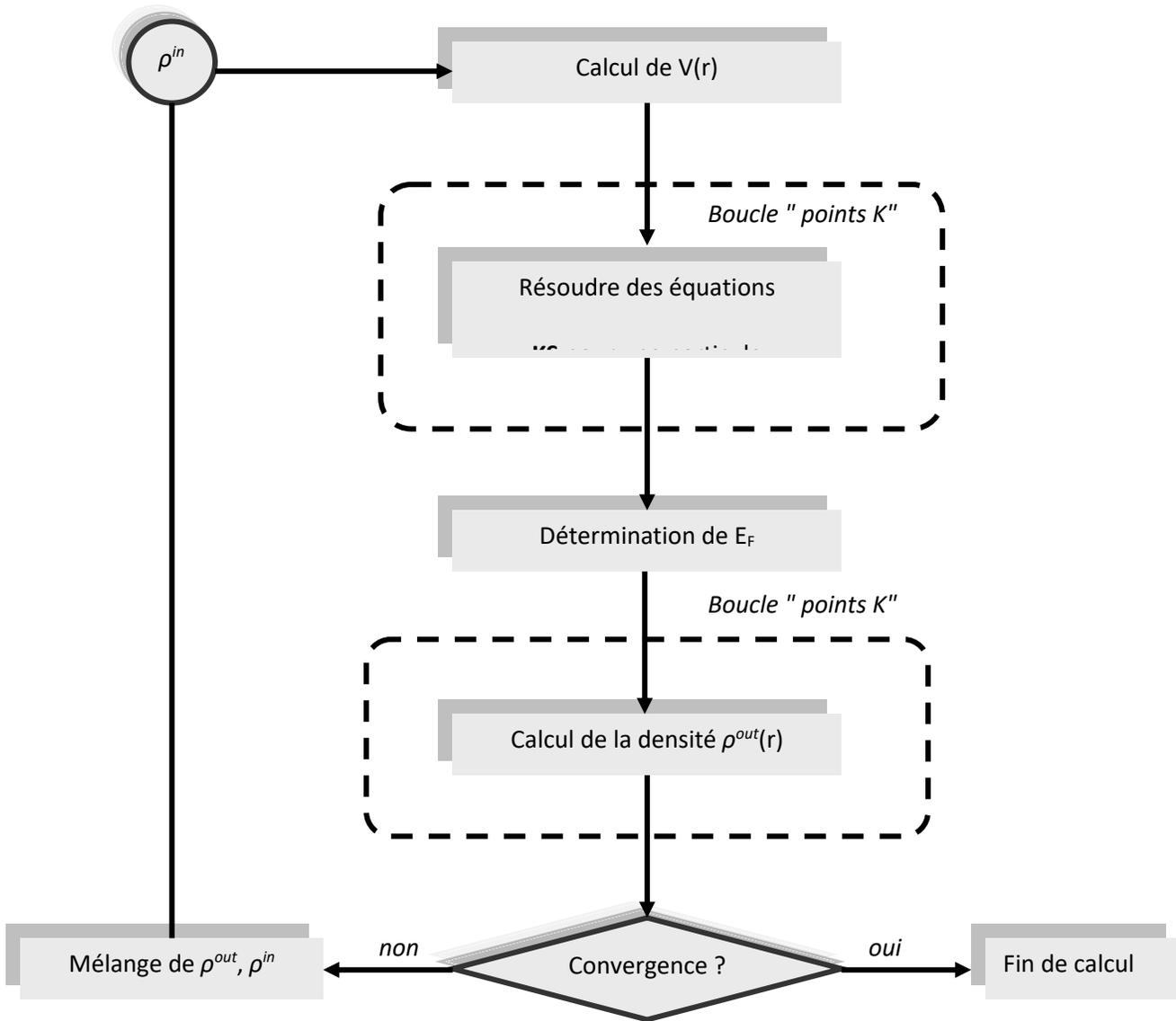
Le paramètre  $\beta$  est déterminé de façon à reproduire dans la mesure du possible les énergies d'échanges exactes des gaze rares, calculées par la méthode de Hartree –Fock.

### I.3.4 Le cycle auto-cohérent de la DFT

Ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale  $\rho_{int}(\vec{r})$ , cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel  $V(\vec{r})$  qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (I.37) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.37})$$

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après:



**Figure I.1:** Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

La résolution de l'équation de Schrödinger (1.1) pour un système (Ne+Nn) corps en interaction n'est pas le cas simple, cette équation reste trop complexe, donc il faut faire appel à quelque approches, parmi ces approches l'approximation de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock. Malheureusement ces approches restent toujours assez approximatives.

C'est pourquoi Hohenberg-Kohn [1] ont développé la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT qui présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sien de son formalisme, et qui permet de déterminer à l'aide de seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système en interaction.

Mais la DFT permet de reformuler le problème pas de la résoudre, pour ce la c'est l'approche de Kohn-Sham [13] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie total: le terme d'échange corrélation. Ce terme qui est traité ensuite par deux approximations très courantes l'approximation de la densité locale LDA, et l'approximation du gradient généralisé GGA.

En supposant connus les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham. Ce pendant une telle résolution est encore loin d'être évidente. Il va falloir donc recourir à des méthodes et des approches numériques parmi lesquelles on trouve LAPW exposée le prochain chapitre.

**Références bibliographies :**

- [1] P. Arnaud, "chimie physique" édition Dunod (2001).
- [2] C. G. Van de Walle (Ed.), Wide band-gap semiconductors, Physica. B 185 (1993) 118.
- [3] S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, (2007).
- [4] Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, D. Pottier, J. Electroanal. Chem. 269 (1989) 399.
- [5] N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, M. D. Kannan, Mater. Chem. Phys. 102 (2007) 86.
- [6] Parr. R G. and Yang. W. « Density Functional Theory », Oxford University Press, (1989).
- [7] Hohenberg. P. and Kohn. W., Phys. Rev., 136, (1964), B846.
- [8] Kohn. W. and Sham. L.J., Phys. Rev., 140, (1965), 1133.
- [9] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, Phys.Rev. B 16, 5212 (1977).
- [10]. C. O. Almbladh et A. C. Pedroza, Phys. Rev. A29, 2322 (1984).
- [11]. A. Savin, H. Stoll, et H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, 407 (1986).
- [12]. J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [13]. S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [14]. D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett.45, 566 (1980).
- [15]. A. D. Becke, Phys. Rev. A38, 3098 (1988).
- [16]. J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B33, 8800 (1986).
- [17]. N. C. Handy et A. J. Cohen, Mol. Phys. 99, 403 (2001).

# *Chapitre 2 : La méthode LAPW*

## II.1- Introduction:

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ✓ Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ✓ Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ✓ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

- ✓ Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

## II.2 - La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [4, 8, 9]. (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [10]).

Avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

### II.2.1. La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [4]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ✓ Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R\alpha$
- ✓ Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Ti » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle figure II.1.

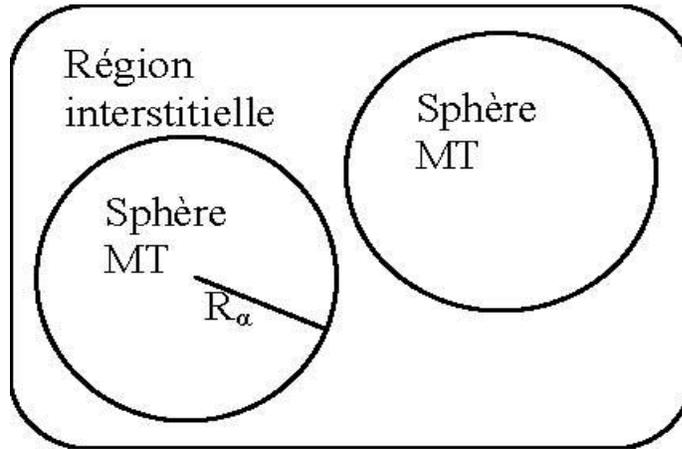


Figure II.1: Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde est de la forme :

$$(II-1) \quad \varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r > R_\alpha & (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha & (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases}$$

Où  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $u_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$  représente le potentiel « Muffin-Tin » et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad (\text{II -3})$$

Où  $u_1$  et  $u_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(\vec{r})$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G^- j_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II -4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $u_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $u_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [11] et par Andersen [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(\vec{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

### II.2.3 Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $u_l$  ont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (\text{II-5})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})r} & r > R_{\alpha} \quad \left( \text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \sum [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \quad \left( \text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{II -6})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{u}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $u_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{u}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$u_l(E, r) = u_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{u}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II -7})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de

bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $u_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{u}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [12] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_l$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour

assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode

FP-LAPW standard. Singh [13] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### II.3- Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :

Les fonctions  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP - LAPW exige un choix délicat de  $E_l$  dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

## II.4- Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . [7]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [14,15] et les métaux de transition [16,17]. C'est le problème fondamental de l'état de semi - cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II.4.1. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locale consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [13] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \quad \left( i. e. \quad \vec{r} \in II \right) \\ [(A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l)) + C_{lm}u_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad \left( i. e. \quad \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (II-8)$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

#### II.4.2. La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [18] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $u_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit

pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants:

- ✓ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})r} & r > R_{\alpha} & \left( \text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} & \left( \text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{II -9})$$

- ✓ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} & \left( \text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} & \left( \text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{II -10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [19].

## II.5.- Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [20] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du

réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k(r) e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II -11})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k(r) e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II -12})$$

## II.6.- Wien2k:

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [21]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

**MM** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

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

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités

atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure II.2

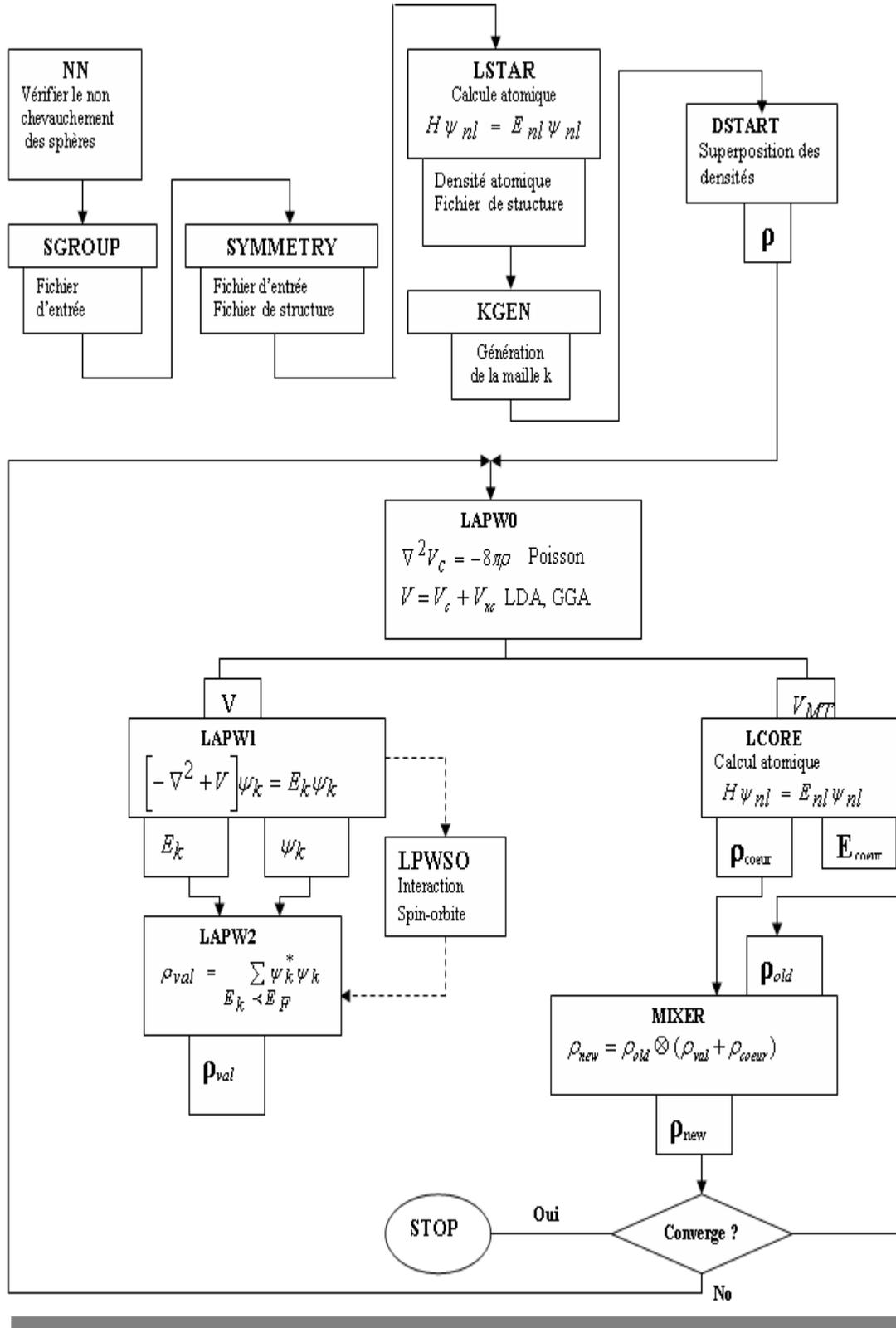


Figure II.2 : Organigramme du code WIEN2k [4].

**Références bibliographies :**

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [9] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [10] V. Leuwen a citer...REVOIR P.A.M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc. 26(1930)376.
- [11] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [12] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [13] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [14] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [15] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [16] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [17] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).

[18] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).

[19] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, 195134 (2001).

[20] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).

[21] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol.17, Springer, Berlin(1982).

# *Chapitre 3 : Résultats et Discussions*

## II.1. Introduction :

Les métaux et les alliages métalliques présentent un intérêt technologique incontestable. La majeure partie du marché des métaux concerne la construction ou le transport. Bien que moins durs que la plupart des céramiques, ils présentent une propriété essentielle dans ces deux secteurs, à savoir la ductilité. Leur manque de rigidité est pallié par l'addition de différents éléments à des concentrations variables. Une solution intermédiaire pourrait être les intermétalliques [1]. Les composés intermétalliques constituent une large catégorie des matériaux. Formés de deux ou plusieurs éléments métalliques de type métal-métal ou métal-semi métal dont ses structures cristallines sont différentes de celles des métaux constitutifs. Ainsi, ces éléments sont répartis en proportions bien précises formant une solution solide ordonnée continue pour un ordre atomique à longue distance pour certains domaines de concentration [2].

Les composés intermétalliques présentent des propriétés mécaniques et thermiques extraordinaires, une résistance mécanique élevée à haute température, une température de fusion élevée ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion [3].

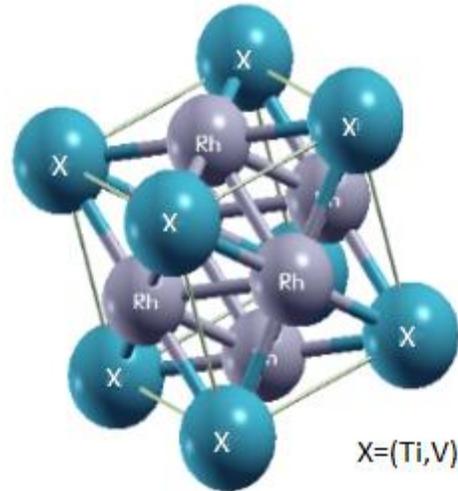
Dans le présent travail nous avons choisi les composés  $Rh_3X$  ( $X = Ti, V$ ) .

dans le composé  $Rh_3Ti$ , qui cristallise dans la structure cubique avec le groupe spatial  $Pm-3m$  (numéro d'espace 221),

Dans le composé  $Rh_3V$ , qui cristallise également dans la structure cubique avec le groupe spatial  $Im-3m$  (numéro d'espace 229),

Les atomes occupant les positions suivantes :

$Rh$  (0,1/2, 1/2) et  $X$  (0, 0, 0).



**Figure III.1** : Représentation de la structure cristallisée des composés  $Rh_3X$  (Ti,V)

La compréhension profonde des propriétés électroniques, structurales et élastiques des matériaux exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment la détermination des propriétés structurales comme première étape est très importante, pour avoir plus d'informations, du point de vue microscopique sur les propriétés du matériau à étudier et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (élastiques, électronique... Etc.).

## II.2- Méthodes de calcul :

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques du composé  $Rh_3X$  (Ti,V) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentée (FP-LAPW) [4] implémentée dans le code Wien2K [5], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité du gradient généralisée (GGA- PBE) paramétrée par Perdew, Burke Ernzerhof[6] pour traiter l'énergie d'échange et corrélation. Les fonctions de base, les densités d'électrons, et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent, ces quantités sont étendues en combinaison harmonique sphérique autour des sites atomiques avec un cuttof ( $I_{max}=10$ ), et en série de fourrier dans la région interstitielle.

Pour l'énergie de coupure qui définit la taille de la matrice induit par l'équation séculaire est  $R_{MT}$ ,  $K_{MAX} = 7$  ou  $R_{MT}$  est le rayon du muffin-tin est  $K_{MAX}$  le rayon de coupure pour le vecteur de réseau réciproque. On a utilisé la maille  $[10, 10, 10]$  tel que 1000 point dans la première zone de Brillouin. Les rayons muffin-tin choisis, et la configuration électronique de ce matériau sont classés.

**Tableau III.1** : les valeurs de rayon muffin-tin et la configuration électronique de  $Rh_3Ti$  et  $Rh_3V$

Matériau	Configuration électronique	Rayon muffin-tin RMT
<b>Rh<sub>3</sub>Ti</b>	Rh : [Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	2,5
	Ti : [Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	2,2
<b>Rh<sub>3</sub>V</b>	Rh : [Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	2.5
	V : [Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	2.1

### II.3.- Propriétés structurales :

Pour la détermination des propriétés de l'équilibre statique, on a effectué un calcul self consistant de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseaux « a » au voisinage du paramètre de réseau expérimental. La figure III.2 exprime la variation de l'énergie totale de l'état fondamental en fonction du volume avec les l'approximation GGA pour notre composé  $Rh_3X$  (Ti,V). Le paramètre du réseau d'équilibre (a) est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale  $E_{tot}$  (V) en fonction du volume, le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$  sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale obtenue  $E_{tot}$  (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (1944) [7].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \dots\dots\dots (III-1)$$

Où  $E(V)$  représente l'énergie totale en fonction de volume de maille élémentaire  $V$ , et  $V_0$  le volume de la maille primitive à une pression nulle,  $B_0$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E(V)$

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \dots\dots\dots (III-2)$$

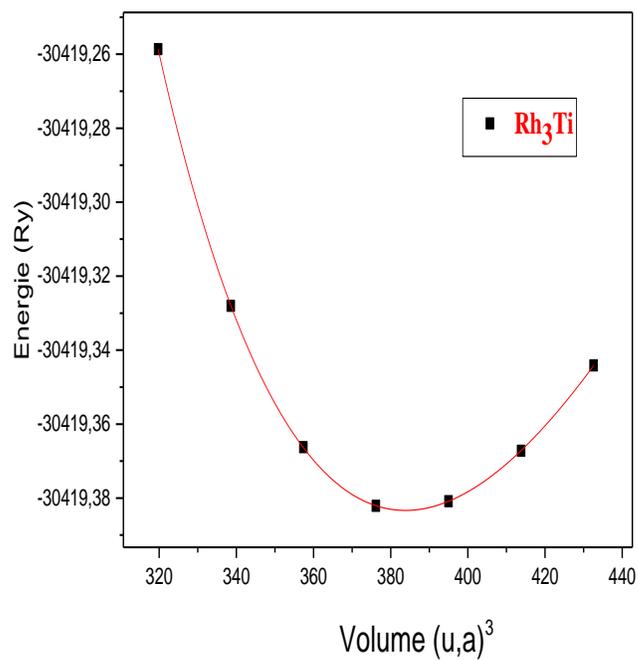
Le module de compression  $B_0$  est déterminé par la courbure  $E(V)$  :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \dots\dots\dots (III-3)$$

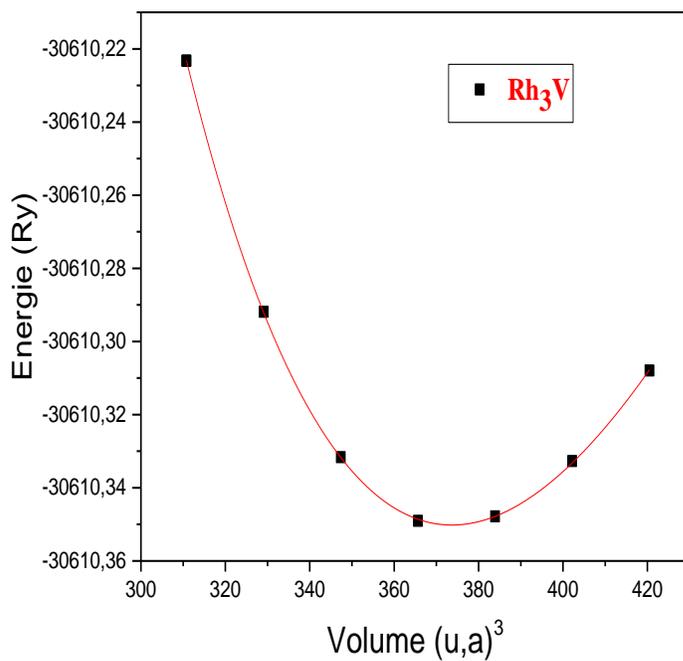
La dérivée, par rapport à la pression, du module de compression  $B'$ , est donnée par :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \dots\dots\dots (III-4)$$

A partir de l'ajustement de la courbe de figure (III.2) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (III.1), nous avons calculé le volume, le module de compressibilité et sa dérivée par l'approximation GGA. Les résultats obtenus comparés à d'autres théoriques et expérimentaux rapportés par la littérature sont consignés dans le tableau (III.2)



**Figure III.2 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par GGA du Rh<sub>3</sub>Ti.



**Figure III.3 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par GGA du Rh<sub>3</sub>V.

**Tableau III-2:** Calcul de la constante du réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et la première dérivée du module de compressibilité  $B'_0$  du composé Rh<sub>3</sub>Nb.

	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$
<b>Rh<sub>3</sub>Ti</b>			
Nos calculs	3.844	236.67	5.00
Exprimment <sup>a</sup>	3.822	219	3.780
<b>Rh<sub>3</sub>V</b>			
Nos calculs	3,80	259.50	4.03
Exprimment <sup>a</sup>	3.795	225	4.67

<sup>a</sup>Ref [8].

L'analyse des résultats des paramètres de réseau d'équilibre obtenus sont surestimés par rapport aux données expérimentales. La surestimation des paramètres de réseaux est due essentiellement à l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les valeurs du module de compressibilité sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales de Rh<sub>3</sub>Ti et Rh<sub>3</sub>V.

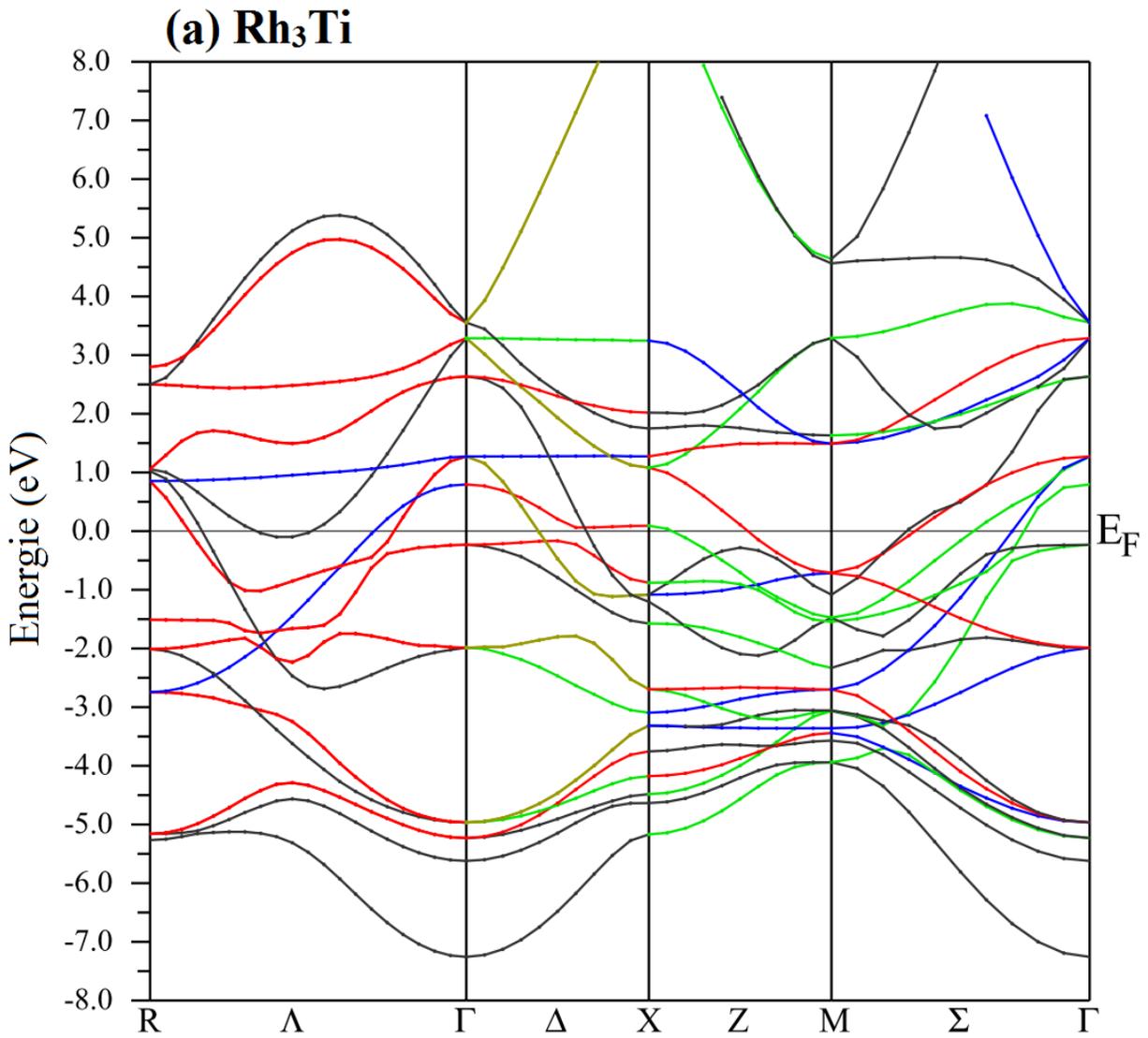
## II.4- Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes de ce matériau.

### II.4.1. Structure de bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque. Seules les directions et les points de hautes symétries dans la première zone de *Brillouin* sont traitées.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la plus haute bande de valence et le minimum de la plus basse bande de conduction. La structure de bande de composé est schématisée dans la figure (III.3). Ils se caractérisent un chevauchement des bandes de valence et conduction autour de niveau de Fermi qui indique que notre matériau a un caractère métallique.



**Figure III.4.A:** La structure de bande électronique de Rh<sub>3</sub>Ti

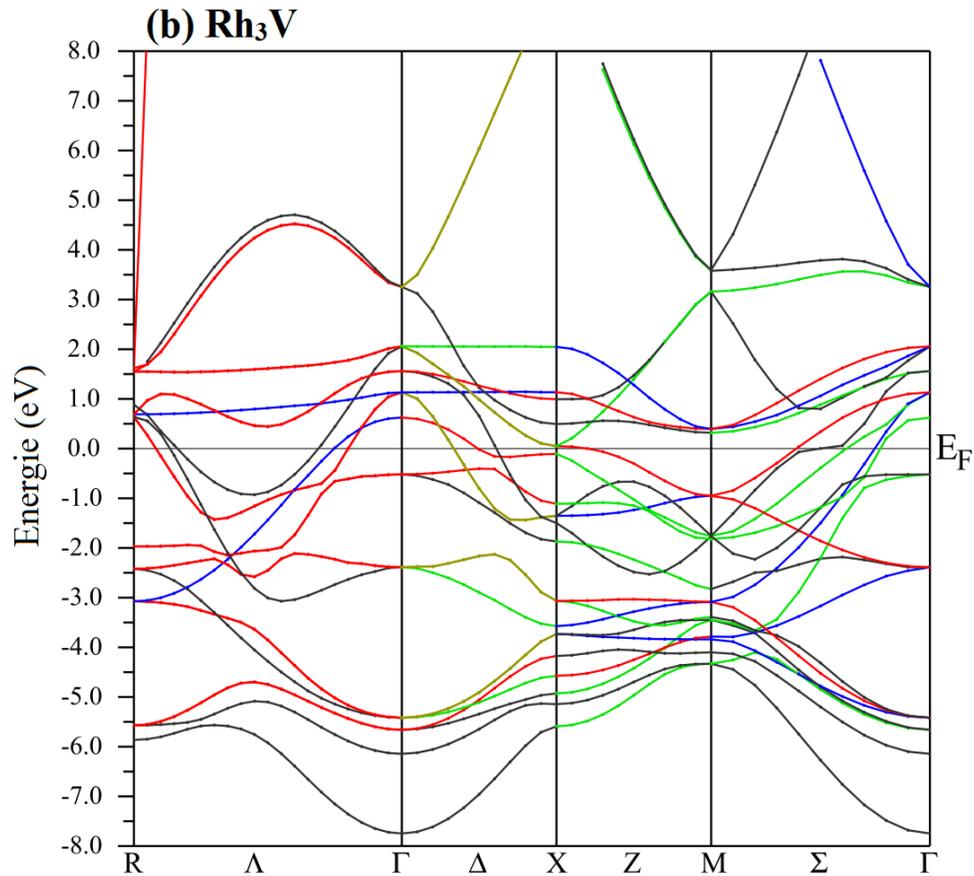


Figure III.4.B: La structure de bande électronique de Rh<sub>3</sub>Ti,V

## II.4.2 . Densité d'états :

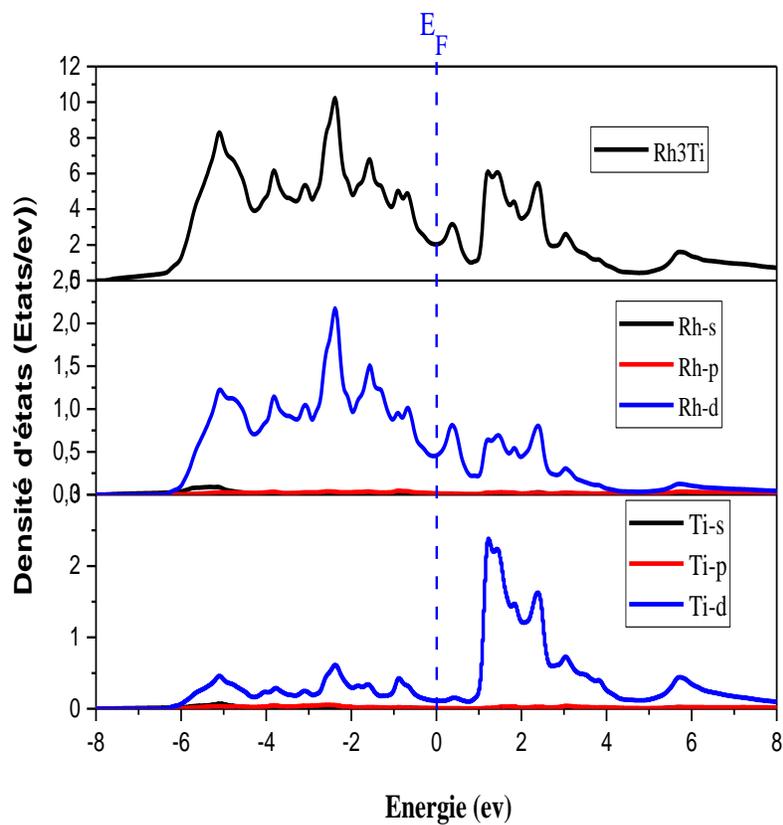
Dans la méthode LAPW la densité d'états totale peut être décomposée en deux DOS partielles ce qui permet de l'exprimer de la manière suivante:

$$g(E) = g^{\text{out}}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (\text{III-5})$$

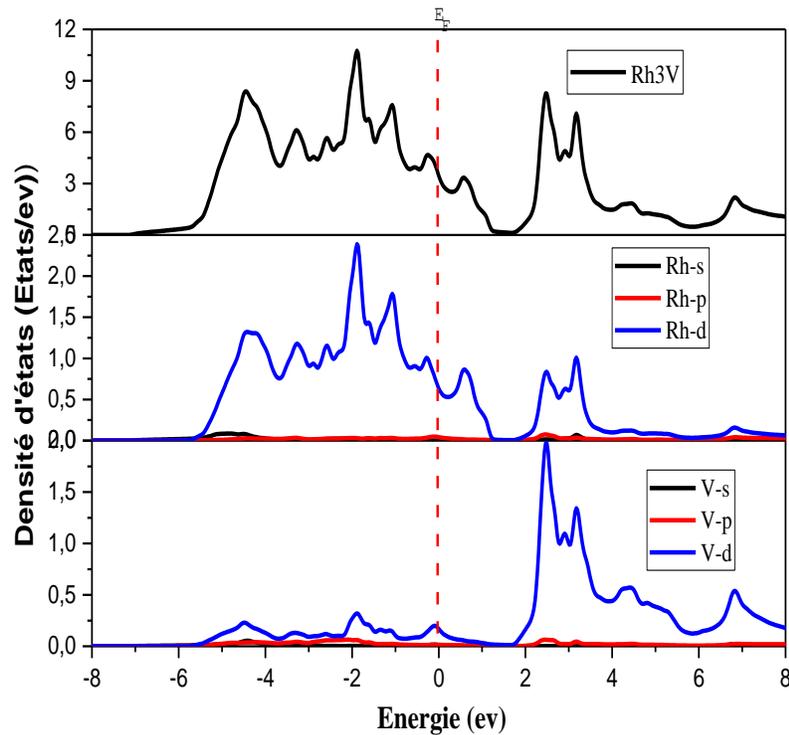
Où  $g_l^t(E)$  est le nombre d'états disponibles par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie  $E$  à l'intérieur de la sphère  $t$  présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal ( $l$ ). De la même façon, on définit la densité d'états  $g^{\text{out}}(E)$  mais dans la région interstitielle où les ondes sont planes et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

Les résultats de notre calcul, concernant la densité d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS), obtenus par la méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation GGA.

La position du niveau de Fermi est à 0 eV. De ces résultats, nous n'avons constaté que la région de l'énergie en dessous du niveau de Fermi de  $Rh_3X$ , dominée par la contribution de l'état "d" Rh. La région de l'énergie juste au-dessus du niveau de l'énergie de Fermi est dominée par l'état "d" X avec la contribution de l'état "d" Rh, mais les valeurs des densités d'états "d" Rh sont assez faibles par rapport à l'état "d" X.



**Figure III.5:** la densité d'état totale (TDOS) du  $Rh_3Ti$



**Figure III.6:** la densité d'état totale (TDOS) du Rh<sub>3</sub>V

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la DFT, dans le cadre de la méthode FP-LAPW et de l'approximation GGA pour étudier notre matériau Rh<sub>3</sub>X, calculé ces paramètres structuraux :  $a_0$ ,  $E_0$ ,  $B_0$  et  $B_0'$  en utilisant l'équation d'état de Birch- Murnaghan. L'examen des courbes de la densité d'état montre que notre matériau est un métal. L'étude de la densité d'état approuve le caractère métallique de notre composé.

## II.5. Propriétés Mécaniques :

### a. Constantes élastiques :

L'élasticité d'un corps solide représenté sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique. Les matériaux cubiques possèdent trois modules d'élasticité indépendants,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ .

Nous avons évalué ces modules par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [9]. En utilisant le modèle de Mehl et ses co-auteurs [10]. Il est possible de choisir la déformation pour que le volume reste constant et l'énergie soit donnée en fonction de cette déformation.

Les valeurs trouvées pour les trois constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont présentés dans le tableau (Tableau 3) des matériaux  $Rh_3Ti$  et  $Rh_3V$  respectivement.

**Tableau III.3:** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  en (GPa) des composés  $Rh_3Ti$  et  $Rh_3V$ .

		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b><math>Rh_3Ti</math></b>	<b>Présent</b>	309	174	156
	<b>Expt<sup>b</sup></b>	317	164	160
<b><math>Rh_3V</math></b>	<b>Présent</b>	378	148	176
	<b>Expt<sup>b</sup></b>	389	136	189

<sup>b</sup> Réf[11], .

Les valeurs trouvées des constantes élastiques obtenues pour les composés  $Rh_3Ti$  et  $Rh_3V$  sont illustrées dans le tableau (IV-3) avec l'approximation GGA. Quand on analyse les résultats des propriétés élastiques (tableau III-3) on peut remarquer que les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  des composés  $Rh_3Ti$  et  $Rh_3V$  sont plus grandes que celle obtenues dans la réf [11]. Tandis que notre  $C_{44}$  calculée est inférieure à celle rapportée dans la réf [11]. Cet écart pourrait être attribuable à différentes méthodes utilisées pour calculer les constantes élastiques.

Les conditions de stabilité mécaniques traditionnelles des constantes élastiques dans les cristaux cubiques matériaux  $Rh_3Ti$  et  $Rh_3V$  sont :  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$  et  $C_{12} < B < C_{11}$ . Nos résultats pour les constantes élastiques dans le tableau (III-3) satisfont à ces conditions de stabilité

**III. Références bibliographiques :**

- [1] Alain LE Douaron, « Intermétalliques Composes », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 5 juin 2013. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/composes-intermetalliques>.
- [2] The Laves Phase Structures. Nrl.navy.mil. Accessed on 2009-2-26.
- [3] Yakov N. Berdovsky. Intermetallics Research Progress, Nova science publishers 2008:p1-[4] K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, Comput. Phys Commun, 14771, (2002).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka J, Luitz, Wien2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties.
- [6] Manabu, Usuda and Noniaki, Hamada cont-mat 2023 (2002).
- [7] F.D. Murnaghan, Proc, Nat, Acad, Sci, USA30, 244(19).
- [8] M. OULD KADA, T. SEDDIK, A. SAYEDE, R. KHENATA, A. BOUHEMADOU, E. DELIGOZK, Z. A. ALAHMED, S. BIN OMRAN and D. RACHED. Phy B, Vol. 28, No. 3 (2014).
- [9] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6<sup>eme</sup> Edition (Wiley, New York) (1986).
- [10] M. J. Mehl, Phys. Rev. 1347, 2493 (1993).
- [11] K. Chen, L.R. Zhao, J.S. Tse, J.R. Rodgers. Physics Letters A 331 (2004).

### Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié un composé cubique, le calcul réalisé sur ce matériau, est effectué en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentée à potentiel total (FP-LAPW) avec la considération de l'approximation du gradient généralisée (GGA) dans le traitement du terme d'échange et de corrélation.

La méthode FP-LAPW est l'une des méthodes les plus puissantes, elle est exacte, autant qu'elle utilise un potentiel total et des fonctions d'onde réelles, rapide, et prometteuse. En utilisant cette méthode on a pu reproduire les propriétés structurales et électroniques de ces matériaux  $\text{Rh}_3\text{Ti}$  et  $\text{Rh}_3\text{V}$  qui sont généralement en bon accord qualitatif est très estimable quantitativement avec d'autres résultats théoriques pour la structure cubique.

Concernant les propriétés structurales, Nous avons vérifié à partir des calculs effectués sur le matériau que les propriétés de l'état fondamental de notre composés dans la structure cubique incluant, le paramètre de réseau d'équilibre, module de compression et sa dérivée sont en bon accord avec celles obtenues sur la base des autres méthodes théoriques.

On a remarqué que l'approximation de la densité du gradient généralisée (GGA) sous-estimé le paramètre de maille. Le calcul des propriétés électroniques montre que les matériaux  $\text{Rh}_3\text{Ti}$  et  $\text{Rh}_3\text{V}$  sont du comportement métallique.

Notre étude et nos calculs du premier principe reste une partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés et qui sera certainement très utilisable pour l'interprétation des futures données expérimentales.