



Université Dr. Tahar Moulay de Saida  
Faculté des Sciences  
Département de Physique

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

*Présentée par:*

**Mr *TEDJANI MOHAMED***

*Spécialité : PHYSIQUE*

*Option : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX*

*Intitulé*

*Etudes des propriétés structurales, électroniques, et  
élastiques des anti-pérovskites cubiques*

*$\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$*

Soutenu le : jeudi 04 juin 2015

Devant le jury Composé de :

|                      |            |                     |                     |
|----------------------|------------|---------------------|---------------------|
| Mr Doumi Bendouma    | <b>MCB</b> | Université de saïda | <b>Président</b>    |
| Mm Hachemaoui Malika | <b>MCB</b> | Université de saïda | <b>Rapporteur</b>   |
| Mme Benhlime Nadia   | <b>MCB</b> | Université de saïda | <b>Examinatrice</b> |
| Mme Mekkaoui Fatiha  | <b>MCB</b> | Université de saïda | <b>Examinatrice</b> |

*Année universitaire 2014-2015*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Toute ma famille*

*Tous les professeurs de l'université de Saïda .*

*Tous mes enseignants de graduation et de post-graduation .*

*Souidi ABk, Zamouli mostapha , Djaafri Tayeb , Sediki Abdeloïhab ,Aamara k,  
Hachmaoui malika , Mekkaoui fatiha ; Benkhalel nouria , Keouidri smail ,  
Sahabi toufik, Djaafri ABk, Boudali ABk, Abada k, rachdi abdjabar*

*Mes amis (Cheick Miloud djbiri , Amiri Saïd , Alioui Benameur  
, Belaidi Nacer , Aribi Boualem ...)*

*Et tous mes collègues de promotion*

*(Tab s ; loizani A , saada Med , guendouzi F,).*

*Et tous ceux qui m'ont encouragé.*

## Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université de Saïda. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs remerciements à madame **Hachmaoui Malika**, maitre de conférence à l'université de Saïda. Qu'il soit assuré de mon profond respect et de ma gratitude pour m'avoir aidé à rédiger mon mémoire.

Mes remerciements chaleureux et spéciaux vont à madame **Mekkaoui Fatiha** maitre de conférences à l'université de Saïda pour son aide, ses conseils et ses encouragements sans fins.

J'adresse, mes très vifs remerciements à Monsieur **Doumi Bendouma** maitre de conférences à l'université de Saïda non seulement d'accepter de faire partie du jury, mais encore, en qualité de président.

J'exprime mon profonde gratitude à M<sup>me</sup> **Benhlime Nadia** Maitre de conférences à l'université de Saida, pour avoir accepté de faire partie du jury de mon mémoire.

Je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail et spécialement ( Amiri Said et Amiri Benameur ) .

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes enseignants de graduation et de post-graduation et à tous mes collègues de promotion, pour l'ambiance amicale, pour les encouragements et le respect qu'ils m'ont témoignés....

En fin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

|                        |      |
|------------------------|------|
| Table des matières     |      |
| Liste des abréviations | v    |
| Liste des figures      | vi   |
| Liste des tableaux     | viii |
| Introduction générale  | 1    |

## Chapitre I : Méthodes de calcul

|   |    |
|---|----|
| I.1 Equation de Schrödinger.....  | 6  |
| I.2 L'approximation de Born-Oppenheimer et l'équation de Schrödinger électronique ..... | 8  |
| I.3 L'approximation de Hartree.....   | 9  |
| I.4 Échange : approximation de Hartree-Fock.....  | 11 |
| I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional Theory).....     | 13 |
| I.5.1 Historique : de la fonctionnelle de $\Psi$ à la fonctionnelle de $\rho$ .....     | 13 |
| I.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....  | 13 |
| I.5.3 L'idée de Kohn et Sham.....   | 15 |
| I.5.4 Equations de Kohn et Sham.....  | 17 |
| I.5.5 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....                                       | 18 |
| I.5.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....                                 | 20 |
| I.5.5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....                               | 22 |
| I.6 Procédure d'autocoherence de calcul du potentiel.....                               | 23 |
| I.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....                   | 25 |
| I.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....                                 | 25 |
| I.7.2 Principe de la méthode LAPW.....  | 28 |
| I.7.3 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....                            | 30 |
| I.7.4 Construction des fonctions radiales.....  | 31 |
| I.7.5 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....                         | 31 |
| I.7.6 Détermination des potentiels.....   | 34 |
| I.7.6.1 La résolution de l'équation de Poisson.....                                     | 34 |
| I.7.6.2 Potentiel d'échange et de corrélation.....                                      | 36 |
| I-7-7. Les équations variationnelles .....  | 38 |
| I-7-7-1. La contribution interstitielle.....  | 39 |
| I-7-7-2. Les termes sphériques.....   | 42 |
| I-7-7-3. Les éléments de matrice non-sphériques.....                                    | 43 |

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| I -8. Le code Wien 2k.....        | 46 |
| I-8-1. Initialisation.....        | 46 |
| I -8-2. Calcul auto cohérent..... | 47 |
| I-8-3. Calcul des propriétés..... | 48 |

## Chapitre II : Résultats et discussions

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| II.1. Introduction.....               | 54 |
| II.2. Méthode de calcul.....          | 55 |
| II.3. Propriétés structurales.....    | 56 |
| II.4. Propriétés électroniques .....  | 60 |
| II.4.1 Les structures de bandes ..... | 60 |
| II.4.2 Les densités d'états.....      | 62 |
| II.5. Propriétés élastiques.....      | 64 |
| Références bibliographiques .....     | 71 |

## Conclusion générale

|                 |    |
|-----------------|----|
| Conclusion..... | 73 |
|-----------------|----|

### Liste des abbreviations

|                    |   |
|--------------------|---|
| <b>APW :</b>       | Augmented Plane Wave.                         |
| <b>APW + lo :</b>  | Augmented Plane Wave + local orbitals.        |
| <b>DFT :</b>       | Density Functional Theory.                    |
| <b>DOS :</b>       | Density of States.                            |
| <b>FP-LAPW :</b>   | Full Potential - Linear Augmented Plane Wave. |
| <b>GGA :</b>       | Generalized Gradient Approximation.           |
| <b>HK :</b>        | Hohenberg and Kohn.                           |
| <b>KS :</b>        | Kohn and Sham.                                |
| <b>LAPW :</b>      | Linear Augmented Plane Wave.                  |
| <b>LAPW + LO :</b> | Linear Augmented Plane Wave + local orbitals. |
| <b>LDA :</b>       | Local Density Approximation.                  |
| <b>LMTO :</b>      | Linear Muffin-Tin Orbital.                    |
| <b>LSDA :</b>      | Local Spin Density Approximation.             |
| <b>MT :</b>        | Muffin-Tin.                                   |
| <b>PDOS :</b>      | Partial Density of States.                    |
| <b>TDOS :</b>      | Total Density of States.                      |
| <b>Exc :</b>       | Energy exchange and correlation .             |
| <b>Rmt :</b>       | The radius of Muffin – Tin .                  |
| <b>LCAO :</b>      | Linear combination of atomic orbitals         |
| <b>OPW :</b>       | Plane waves orthogonalities .                 |

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I -1</b> : Schéma général de la procédure d’auto cohérence du calcul de la densité de charge de l’état fondamental du système.....   | 23 |
| <b>Figure I -2</b> : Représentation de la partition de l’espace suivant la méthode APW.....  | 26 |
| <b>Figure I -3</b> : Calcul du potentiel d’échange et de corrélation.....  | 37 |
| <b>Figure I -4</b> : Calcul de $V_{PW}$ .....  | 41 |
| <b>Figure I -5</b> : Calcul de la contribution non-sphérique à l’hamiltonien.....  | 45 |
| <b>Figure I -6</b> : Organisation des programmes dans Wien2k.....  | 50 |
| <b>Figure II -1</b> : Représentations de la structure pérovskite cubique $RXM_3$ .....   | 54 |
| <b>Figure II -2</b> : La variation de l’énergie en fonction du volume $V$ pour les composés.....<br>EuBRh <sub>3</sub> et GdBRh <sub>3</sub> dans la structure cubique anti- pérovskite. | 58 |
| <b>Figure II -3</b> : La structure de bandes de anti-pérovskites cubique EuBRh <sub>3</sub> .....  | 61 |
| <b>Figure II -4</b> : La structure de bandes de anti- pérovskite cubique GdBRh <sub>3</sub> .....  | 61 |
| <b>Figure II -5</b> : La densité d’état partielle (PDOS) et totale (TDOS) de anti-pérovskite cubique EuBRh <sub>3</sub> .....  | 63 |
| <b>Figure II -6</b> : La densité d’état partielle (PDOS) et totale (TDOS) de anti-pérovskite cubique GdBRh <sub>3</sub> .....  | 63 |
| <b>Figure II -7a</b> : La variation des constantes élastiques $C_{ij}$ en fonction de la pression $P$ pour le composé EuBRh <sub>3</sub> dans la structure cubique anti-pérovskite.....  | 70 |
| <b>Figure II-7b</b> : La variation des constantes élastiques $C_{ij}$ en fonction de la pression $P$ pour le composé GdBRh <sub>3</sub> dans la structure cubique anti-pérovskite.....   | 70 |

### Liste des Tableaux

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tableau II-1</b> : Rayons muffin-tin <i>RMT</i> des éléments constitutifs de EuBRh <sub>3</sub> et GdBRh <sub>3</sub> .   | <b>56</b> |
| <b>Tableau II-2</b> : Paramètre de réseau $a_0$ , le module de compressibilité $B_0$ et sa dérivé par rapport à la pression $B'$ des composés EuBRh <sub>3</sub> et GdBRh <sub>3</sub> .   | <b>59</b> |
| <b>Tableau II-3</b> : Les constante élastiques $C_{ij}$ (en GPa), les dérivés premières de $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ et du module de compressibilité $B$ par rapport à la pression $P$ des composés EuBRh <sub>3</sub> et GdBRh <sub>3</sub> .  | <b>68</b> |
| <b>Tableau II-4</b> : Les modules de cisaillement $G$ et de Young $E$ (en GPa), le quotient de Poisson $\nu$ , les constantes de lame's ( $\lambda$ et $\mu$ en GPa), le rapport $B/G$ et l'anisotropie $A$ calculés pour les anti-pérovskites EuBRh <sub>3</sub> et GdBRh <sub>3</sub> .            | <b>68</b> |
| <b>Tableau II-5</b> : La densité $\rho$ (en g/cm <sup>3</sup> ), les vitesses du son : longitudinale, transversale et moyenne ( $v_l$ , $v_t$ et $v_m$ , respectivement, en m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$ en k) calculés pour les composés EuBRh <sub>3</sub> et GdBRh <sub>3</sub> . | <b>68</b> |

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

Afin de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermiques, mécaniques et magnétiques des semi-conducteurs ou des isolants, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. En d'autre terme ceci revient à connaître comment sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide. D'autre part, pour comprendre le fonctionnement est prévoir les performances des dispositifs, il est nécessaire d'étudier la structure énergétique correspondante à ce milieu.

Il est évident qu'il n'est pas possible de laisser une technologie aussi poussée, tâtonner aveuglement son chemin parmi l'infinité des alternatives qui se présentent. L'outil de base qui sert de guide à la technologie des matériaux semi-conducteurs est actuellement la modélisation et la simulation numérique.

Les différentes méthodes de calcul élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheurs physicien, chimiste ou biologiste sont classées en trois catégories :

### ✓ **Les méthodes empiriques**

Utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres.

### ✓ **Les méthodes semi-empiriques :**

Nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autre propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également les systèmes complexes et parfois quelques propriétés moléculaires.

### ✓ **Les méthodes ab-initio (ou de premier principe) :**

Utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ), Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

## Introduction générale

La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABO_3$ .

La maille prototype contient une seule molécule  $ABO_3$  avec :

- ✓ A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,..) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- ✓ B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).
- ✓ O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

Ce présent travail est une étude du premier principe (ab-initio) des matériaux pérovskites à base de Bore  $RBRh_3$  ( $R = \text{Eu}$  et  $\text{Gd}$ ) à l'aide de la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Notre but étant de faire une étude théorique systématique pour ces composés et par suite d'obtenir une idée globaliste sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques de toute cette famille de Bore de structure pérovskite.

Ces matériaux considérés n'ont jamais été traités à l'aide de cette puissante méthode qui donne des résultats assez probants. On espère que nos résultats peuvent servir les chercheurs dans des futures investigations.

## **Introduction générale**

Le travail que nous présentons, dans ce mémoire, est organisé comme suit:

- ✓ le chapitre I est un rappel théorique de nos méthodes de calcul les plus rigoureuses 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, thermique,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) utilisée dans ce travail.
- ✓ le chapitre II présente les étapes de notre travail et les Résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, élastiques, Electroniques des composés anti-pérovskite  $RBRh_3$  ( $R = \text{Eu}$  et  $\text{Gd}$ ) dans la structure cubique idéale.
- ✓ Enfin, une conclusion générale permet de faire les points sur la qualité et l'intérêt de ces matériaux.

# *Chapitre I*

## *Les méthodes de calcul*

**Chapitre I**  
**Méthodes de calcul**

**I.1. Equation de Schrödinger**

Considérons un système matériel constitué par  $Ne$  électrons positionnés en  $\{\vec{r}_i\}$ , et  $N$  noyaux atomiques positionnés en  $\{\vec{R}_i\}$ . En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger [1] dite dépendante du temps

$$H \psi (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (\text{I-1})$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps

$$(T_n + U_{nn} + T_e + U_{ee} + U_{ne}) \psi (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = E \psi (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (\text{I-2})$$

où l'on définit les termes comme suit

- le terme  $T_n$  est relatif à l'énergie cinétique des  $N$  noyaux des atomes de masse générique  $M_i$ , et de vecteur espace  $\vec{R}_i$  :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (\text{I-3})$$

## Chapitre I : Méthodes de calcul

- le terme  $T_e$  se rapporte à l'énergie cinétique des  $Ne$  électrons de masse  $m_e$  et de vecteur position  $\vec{r}_i$  :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{Ne} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (\text{I-4})$$

- le terme  $U_{nn}$  représente l'énergie potentielle de répulsion entre les différents noyaux :

$$U_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^{N,N} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-5})$$

- le terme  $U_{ne}$  est l'énergie potentielle d'attraction entre électrons et noyaux :

$$U_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,Ne} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-6})$$

- le terme  $U_{ee}$  décrit l'énergie potentielle d'interaction entre électrons :

$$U_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^{Ne, Ne} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-7})$$

Compte tenu des équations précédentes, l'équation de Schrödinger (I-2) prend la forme :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{Ne} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^{N,N} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,Ne} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^{Ne, Ne} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = E \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (\text{I-8})$$

## Chapitre I : Méthodes de calcul

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnel approprié.

On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

### **I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'équation de Schrödinger électronique**

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste de façon générale à dissocier l'étude des noyaux atomiques, de celle des électrons [2]. Elle n'est pas toujours simple à mettre en œuvre. Nous allons l'envisager dans le cas qui nous intéresse, celui de la détermination des états d'énergies électroniques. Dans ces conditions, il est possible de négliger dans

l'expression (I-8) les termes en  $\frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i}$  devant les termes en  $\frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}$  compte tenu du rapport des

masses  $\frac{m_e}{M_i}$ . L'équation de Schrödinger peut alors s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,N_e} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^{N_e, N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \\ & = \left( E - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right) \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \end{aligned} \quad (I-9)$$

Ne pas tenir compte du terme cinétique des noyaux atomiques, c'est considérer ces derniers comme pratiquement fixes, si bien que les différents vecteurs espace n'apparaissent plus

## Chapitre I : Méthodes de calcul

comme des variables la quantité  $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,N} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$  se comporte comme une constante qui décale la position de l'origine des niveaux d'énergie. En posant :

$$E_{el} = E - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,N} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-10})$$

et en tenant compte que l'ensemble  $\{\vec{R}_i\}$  n'est plus une variable, mais définit en fait un solide rigide cette fois-ci, alors que précédemment il était déformable, (I-9) s'écrit :

$$H_{el}\psi(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}\psi(\{\vec{r}_i\}) \quad (\text{I-11})$$

avec

$$H_{el} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{Ne} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,Ne} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{Ne,Ne} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (\text{I-12})$$

Cette équation fait apparaître un nouvel hamiltonien  $H_{el}$  uniquement relatif aux électrons, de la même façon que la fonction d'onde. L'énergie  $E_{el}$  caractérise l'ensemble stationnaire des  $Ne$  électrons. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [3].

### **I.3. L'approximation de Hartree**

En 1928. Hartree fut le premier à proposer une méthode [3], dans laquelle, la fonction d'onde à  $Ne$  électrons  $\psi(\{\vec{r}_i\})$  est représentée comme le produit de fonctions d'onde à une particule.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{I-13})$$

## Chapitre I : Méthodes de calcul

Une solution à  $H\psi = E\psi$  est donnée par tout état qui respecte la condition de stationnarité

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (\text{I-14})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_i \right) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-15})$$

Dans ce qui suit les vecteurs  $\vec{r}$  et  $\vec{R}$  expriment respectivement les positions spatiales de l'électron et du noyau.

Dans l'équation (I-15)  $V_{\text{ext}}$  représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et  $V_i$  le potentiel moyen représentant la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\psi_j$  :

$$V_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I-16})$$

avec pour densité électronique au point  $\vec{r}'$

$$\rho_j(\vec{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{I-17})$$

## Chapitre I : Méthodes de calcul

Il existe  $N_e$  équations de la forme (I-15) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $V_i(\vec{r})$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires.

### I.4. Échange : approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree (I-13) viole le principe d'exclusion de Pauli qui requiert que le signe de  $\psi$  change lorsque deux de ses arguments sont interchangés:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I-18})$$

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 [5] 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, appelée <<déterminant de Slater>> [6].

$$\psi(\vec{r}_1 \vec{s}_1, \vec{r}_2 \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{s}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{s}_1) & \psi_1(\vec{r}_2 \vec{s}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{s}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{s}_1) & \psi_2(\vec{r}_2 \vec{s}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{s}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{s}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{s}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{s}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I-19})$$

où  $\vec{s}$  représente le spin.

La fonction  $\psi$  donnée par l'équation (I-19) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [7].

## Chapitre I : Méthodes de calcul

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(\vec{r})$$

(I-20)

Ces équations diffèrent des équations de Hartree (I-15) par un terme supplémentaire dans le membre de gauche, appelé terme d'échange. La complication introduite par le terme d'échange est considérable. Dans cette méthode, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres électrons, car l'électron est placé dans un champ moyen. Les méthodes avec interaction de configuration sont alors apparues, mais toutes ces méthodes dérivées de Hartree-Fock ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ( DFT : Density Functional Theory ) s'avèrent bien plus adaptées.

## **I .5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional Theory)**

### **I .5.1. Historique : de la fonctionnelle de $\Psi$ à la fonctionnelle de $\rho$**

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme dans le cas de la méthode de Hartree-Fock.

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [8] et Fermi [9] d'après lesquels les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [10].

Hohenberg et Kohn, en 1964 [11], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(\vec{r})]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont été possibles par la suite grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [12] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock et à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

### **I .5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [11], qui s'applique à tout système de  $N_e$  électrons interagissant dans un potentiel externe  $V_{ext}$  et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

**Théorème 1** : la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  du système dans son état fondamental non dégénéré,

## Chapitre I : Méthodes de calcul

$$\rho(\vec{r}) = Ne \int \psi_{GS}^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}) \psi_{GS}(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}) d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 \dots d^3\vec{r}_{Ne}, \quad (I-21)$$

détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}$ .

Dans le terme "unique" nous devons comprendre "unique à une constante additive près". En effet, la fonction d'onde GS du système (la fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans (I-21)), et par conséquent la densité de charge, ne sont pas modifiées si une constante est ajoutée au potentiel externe [13].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

**Théorème 2** : il existe une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[\rho]$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}$ , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \psi_{GS}^{[\rho]} | T + U_{ee} | \psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (I-22)$$

où  $T[\rho]$  et  $U_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}, \quad (I-23)$$

et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de  $F[\rho]$ , où  $\rho(\vec{r})$  est normalisée par  $\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = Ne$ , est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (I-21). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho]$ .

## **Chapitre I : Méthodes de calcul**

Cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Le fait que l'énergie totale est variationnelle constitue la clé de l'utilité de la DFT.

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (I-11). La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ . En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour  $T[\rho]$  la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des  $N_e$  électrons en interaction.

### **I .5.3. L'idée de Kohn et Sham**

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [12], de considérer un système fictif de  $N_e$  électrons indépendants ( $U_{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N_e$  orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-24})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

## Chapitre I : Méthodes de calcul

$$T_s(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I-25})$$

(l'indice s fait référence à single particule)

A partir de la densité (I-24), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (\text{I-26})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U_{ee}[\rho] - E_H[\rho]. \quad (\text{I-27})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn formule que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d^3\vec{r}, \quad (\text{I-28})$$

où la densité électronique est définie par l'équation (I-24).

**I .5.4. Equations de Kohn et Sham**

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans l'équation (I-28), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à  $\rho(\vec{r})$ , mais par rapport aux orbitales. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre la fonction d'onde comme suit :

$$\int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d^3\vec{r} = \delta_{ij} \quad (I-29)$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d^3\vec{r}, \quad (I-30)$$

où les coefficients  $\varepsilon_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de  $E[\rho]$  avec les contraintes (I-29) est ensuite donné par la solution :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (I-31)$$

avec

$$V_{eff} = V_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I-32)$$

Comme le potentiel  $V_{eff}$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont toutes deux réelles), le hamiltonien

## **Chapitre I : Méthodes de calcul**

effectif de l'équation (I-31) est hermitique. Donc la matrice  $\varepsilon_{ij}$  est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{I-33})$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon autocohérente les équations de Kohn-Sham (I-33). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales monoélectroniques. Après résolution des équations (I-33), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [13]:

$$E_{\text{GS}} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] - \int \rho(\vec{r}) \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \quad (\text{I-34})$$

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité qui minimise l'énergie totale (I-28) est aussi la densité du système de  $N_e$  électrons en interaction [14]. Mais bien qu'exacte, à ce stade cette théorie est inutile car on ne sait pas exprimer le potentiel d'échange et de corrélation qui apparaît dans l'équation (I-32) sous la forme :

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-35})$$

### **I.5.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation**

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ . Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

## **Chapitre I : Méthodes de calcul**

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois types : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver dans un même état. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en  $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ . Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de coeur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé dans la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

**I .5.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)**

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située en  $\vec{r}$  .
- La densité  $\rho(\vec{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$  .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (I-36)$$

dans laquelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  , le potentiel d'échange-corrélation  $v_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I-37)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est purement locale. Cette énergie est composée de deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (I-38)$$

## **Chapitre I : Méthodes de calcul**

où :  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en  $\rho^{1/3}$  par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581 / r_s \quad (\text{I-39})$$

en unités atomiques où le paramètre  $r_s$  est appelé rayon de la sphère de Wigner (quelques fois appelé rayon de Seitz) avec  $r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$ .

Le paramètre  $r_s$  correspond physiquement au rayon d'une sphère qui englobe une seule unité de charge électronique. Il est généralement admis dans la littérature d'utiliser le paramètre  $r_s$  plutôt que  $\rho$  pour décrire l'énergie de corrélation.

La partie corrélation a été estimée en premier par Wigner comme :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{I-40})$$

D'autre part, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres de densité uniforme a été modélisée dans une simulation Monte Carlo par Ceperly et Alder [15], et a été paramétrisée par Perdew et Zunger [16] par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.1423}{1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s} \quad \text{où } r_s > 1 \quad (\text{I-41})$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s \quad \text{où } r_s < 1 \quad (\text{I-42})$$

D'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène parmi elles figurent entre autres celles de Kohn et Sham [12], Hedin et Lundqvist [17] et celle de Perdew et Wang [18].

**I .5.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)**

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I-43)$$

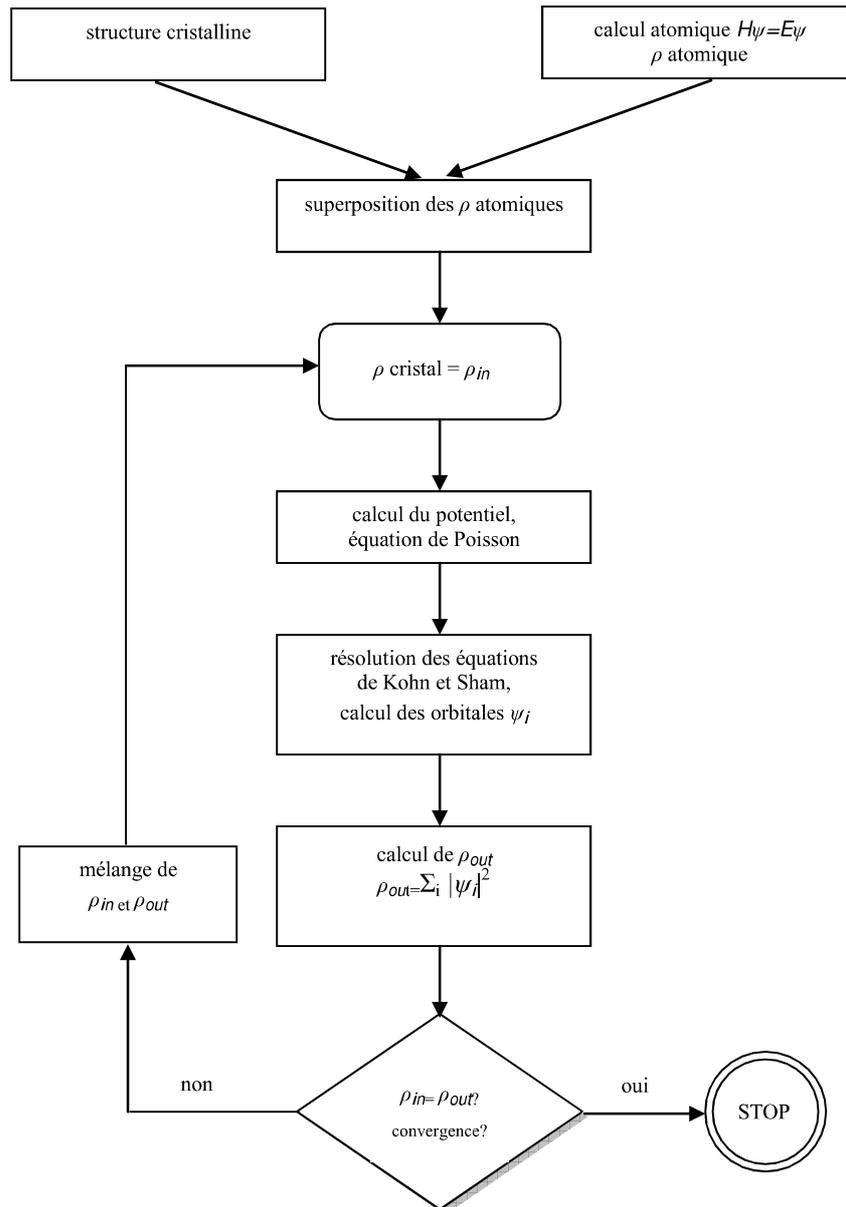
où  $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [19] et Perdew et al (1996) [20] et les versions les plus courantes sont celles de Perdew et Wang [21] et Perdew [22].

**I.6. Procédure d'auto cohérence de calcul du potentiel**

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente (Self-consistent field). La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure (I-1).



**Figure I -1 :** Schéma général de la procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

## **Chapitre I : Méthodes de calcul**

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on détermine une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle  $\rho_{in}$ , qui devient le point de départ du cycle d'autocohérence.

Le cycle d'autocohérence se déroule alors comme suit. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (I-33), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (I-24). On compare ensuite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n, \quad (\text{I-44})$$

où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

NB: Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas autocohérent, cela signifie que le calcul s'arrête à la première itération.

### **I .7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

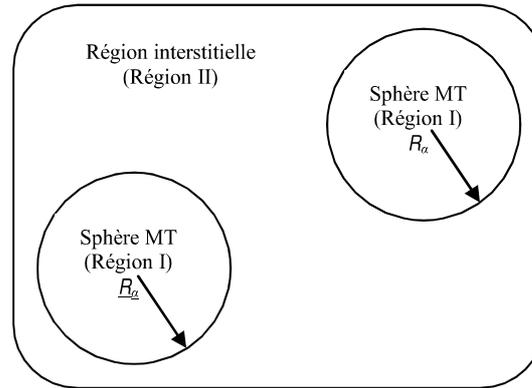
La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [23-24], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [24-25] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [26]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [27] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

#### **I .7.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)**

Introduite par Slater [28, 29, 30] la méthode APW repose sur les principes suivants :

- Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « muffin-tin » (MT) : ils présentent une symétrie sphérique.
  
- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

Pour un système donné, la maille unitaire est donc divisée en deux régions bien distinctes figure (I-2) : une région caractérisée par les sphères « muffin-tin » (non interpénétrantes) entourant les atomes et centrées sur ceux-ci (région I) et une région interstitielle délimitant l'espace restant non occupé par les sphères (région II).



**Figure I -2** : Représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW.

Les fonctions d'onde du cristal sont alors développées dans des bases différentes suivant la région considérée :

- A l'intérieur de la sphère de rayon  $R_\alpha$ , on a une base constituée par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r, E)$  multipliées par des harmoniques sphériques  $Y_{lm}(r)$ .
- Des ondes planes dans la région interstitielle.

La fonction d'onde globale  $\phi(r)$  est donc de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_m A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I-45})$$

où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques et  $U_l(r)$  la fonction radiale.

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

## Chapitre I : Méthodes de calcul

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{en unités Rydberg}) \quad (\text{I-46})$$

où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (I-46) sont orthogonales pour tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère. Ceci est montré par l'équation :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{I-47})$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater a justifié le choix de ces fonctions en stipulant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ; les fonctions radiales sont quant à elles des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est égale à une valeur propre.

Afin d'assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  sont développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. On obtient donc la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{I-48})$$

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

## **Chapitre I : Méthodes de calcul**

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 conçue, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (I-48). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R)$  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 ont été apportées à la méthode APW, proposées notamment par Koelling [31] et Andersen. Ces modifications consistent à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  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 LAPW.

### **I.7.2. Principe de la méthode LAPW**

Ici, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_m(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_m(r)$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (Equation (I-46)) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_m(r)$  doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{I-49})$$

## Chapitre I : Méthodes de calcul

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. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+\kappa)r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I-50})$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$ , 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 légèrement 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  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + o((E - E_l)^2) \quad (\text{I-51})$$

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, très correctement, les fonctions d'onde, tandis que la méthode FP-LAPW génère 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 [32] 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  $E_{lj}$  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 [33] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### **I .7.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )**

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$ , sont orthogonales à n'importe quel état de coeur 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 coeur 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 la non orthogonalité de quelques états de coeur 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  $l$ .

**I.7.4. Construction des fonctions radiales**

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ .
- Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $l_{max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{max}$  compris entre 7 et 9.

**I.7.5. Détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$**

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp ik_n \cdot r \tag{I-52}$$

Avec

$$k_n = k + K_n$$

## Chapitre I : Méthodes de calcul

et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(k_n) = \sum \left[ A_m U_l(E_l) + B_m \dot{U}_l(E_l) \right] Y_m(r) \quad (\text{I-53})$$

Dans l'équation (I-52),  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $k$  le vecteur d'onde, et  $k_n$  un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_l$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi \Omega^{-1/2} \sum_m i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_m^*(k_n) Y_m(R_\alpha) \quad (\text{I-54})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient

$$A_m(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_m^*(k_n) a_l(k_n)$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - \left( \frac{d \dot{U}_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left( \frac{d \dot{U}_l}{dr} \right) \right]}$$

**Chapitre I : Méthodes de calcul**

$$B_m(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_m(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{I-55})$$

$$b_l(k_n) = \frac{\left( \frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - U_l \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left( \frac{d \dot{U}_l}{dr} \right) \right]}$$

et, l'équation (I-55) devient :

$$A_m(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_m^*(k_n) a_l(k_n)$$

$$a_l(k_n) = \left[ \dot{U}_l j_l'(n) - U_l \dot{j}_l(n) \right]$$

$$B_m(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_m(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{I-56})$$

$$b_l(k_n) = \left[ U_l \dot{j}_l(n) - U_l j_l'(n) \right]$$

où  $j_l(k_n R_\alpha)$  est remplacé par  $i_l(n)$ .

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

**I .7.6. Détermination des potentiels**

**I .7.6.1. La résolution de l'équation de Poisson**

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_C(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ( $V_H(r)$ ) et du potentiel nucléaire.  $V_C(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{I-57})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » due à Hamann [34] et Weinert [35] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{I-58})$$

et les ondes planes  $e^{iG \cdot r}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$

**Chapitre I : Méthodes de calcul**

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{I-59a})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{I-59b})$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{I-60})$$

Le potentiel interstitiel  $V_{PW}$  a été trouvé directement par intégration de (II-59b).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{I-61})$$

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{I-62})$$

Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{I-63})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (I-64)$$

où les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

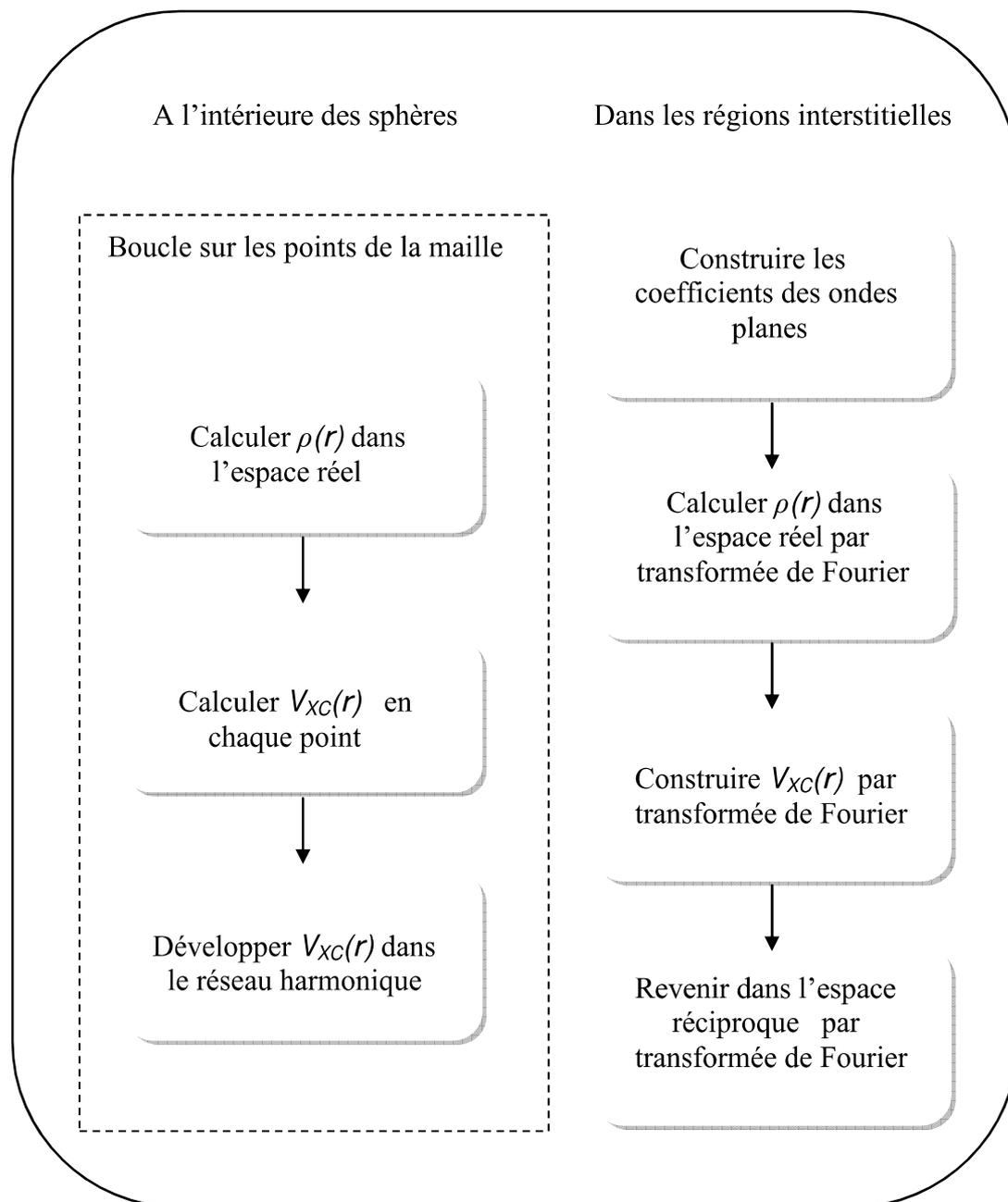
### **I.7.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation**

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (I-3). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [36, 37].

Mattheiss [38] a utilisé la formule de Wigner [39] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{1/3}}{\left(1 + 12.57 \rho^{1/3}\right)} \right] \quad (I-65)$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.



**Figure I -3** : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

**I.7.7. Les équations variationnelles**

La méthode variationnelle [40] utilise la solution la plus générale des orbitales de Kohn-Sham :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (\text{I-66})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de MT. L'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (\text{I-67})$$

revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice,  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$  (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{I-68})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{I-69})$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{I-70})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{MS}(G, G')] \quad (\text{I-71})$$

Dans l'expression de  $S_{GG'}$ , les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

## Chapitre I : Méthodes de calcul

Dans l'expression de  $H_{GG'}$ , le premier terme représente les régions interstitielles où  $T$  est l'opérateur énergie cinétique et  $\Theta(r)$  une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et égale à un dans les zones interstitielles. Le second terme est la somme de l'hamiltonien  $H$  et d'un potentiel non sphérique  $V_{NS}$ .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix,  $H$  et  $S$  deviennent des matrices symétriques réelles.

### **I.7.7.1. La contribution interstitielle**

Le recouvrement dans l'espace interstitiel est représenté par  $\delta_{GG'}$ .  $V_{PW}$  est un potentiel local (diagonal dans l'espace réel), alors que la matrice  $T$  est diagonale dans l'espace des moments.

En l'absence de la fonction échelon,  $\Theta(r)$ , le calcul de la contribution interstitielle serait immédiat. Ainsi l'opérateur  $\Theta(r)$  joue un rôle essentiel dans le calcul de la composante interstitielle.

Initialement, puisque  $\Theta(r)$  est diagonal dans l'espace réel, cet opérateur peut être multiplié par une autre fonction constante  $f(r) = \Omega^{-1}$ . L'élément de matrice résulte, dans ce cas, d'une intégration sur une partie du volume interstitiel. Cependant, cette multiplication pose le problème de la convergence en raison du grand nombre de points dans chaque maille. Ainsi, il est indispensable de multiplier  $\Theta(r)$  par une fonction adéquate  $f(r)$  définie par un développement en séries de Fourier avec  $G = G_{\max}$  :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r f(r) \Theta(r) = \sum_{G \leq G_{\max}} f(G) \Theta(-G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r f(r) \tilde{\Theta}(r) \quad (\text{I-72})$$

## Chapitre I : Méthodes de calcul

tel que  $\tilde{\Theta}(r = \Theta(r))$  pour tout  $G \leq G_{\max}$ .

Alors, un choix satisfaisant de la fonction  $\tilde{\Theta}$  sera utilisé systématiquement à la place de  $\Theta$ , consiste à construire  $\tilde{\Theta}$  de façon à ce qu'elle soit analytique à  $G_{\max}$ .

$$\tilde{\Theta}(G) = \begin{cases} \delta_{G,0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3}{\Omega} \frac{j_1(GR_{\alpha})}{GR_{\alpha}} e^{-G \cdot r} & G \leq G_{\max} \\ 0 & G \geq G_{\max} \end{cases} \quad (\text{I-73})$$

La valeur de  $G_{\max}$  est deux fois la valeur du cutoff utilisée pour le calcul des fonctions de base. Ainsi, le recouvrement s'exprime par :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) = \tilde{\Theta}(G - G') \quad (\text{I-74})$$

On peut également utiliser une procédure analogue pour le calcul de l'hamiltonien.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G)r} V_{PW} \Theta(r) = \tilde{V}_{PW}(G - G') \quad (\text{I-75})$$

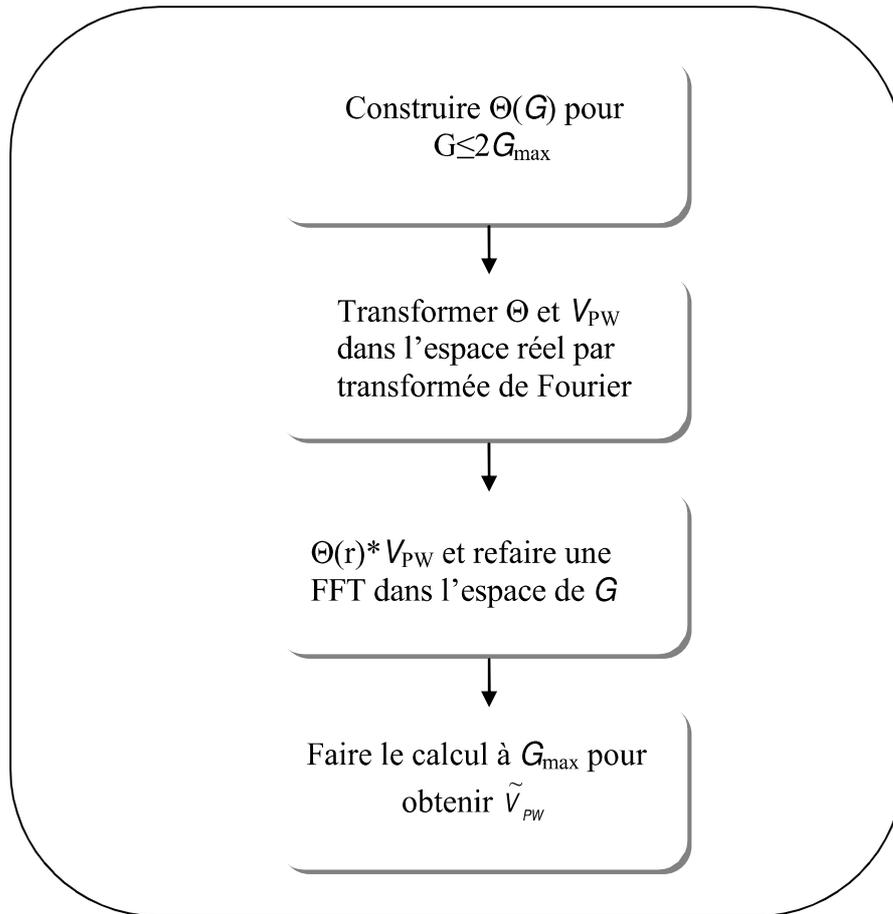
où  $\tilde{V}_{PW}$  est évalué dans l'espace des moments :

$$\tilde{V}_{PW}(G) = \sum_{G'} V_{PW}(G') \Theta(G - G') \quad (\text{I-76})$$

Puisque  $\tilde{V}_{PW}$  doit être calculé avec la même valeur du cutoff ( $G_{\max}$ ) que celle prise pour  $\tilde{\Theta}$ ,  $V_{PW}$  peut être évalué directement à partir des équations (II-73) et (II-76) à  $2G_{\max}$ .

**Chapitre I : Méthodes de calcul**

La procédure pour calculer  $V_{PW}$  dans l'espace réel consiste, en pratique, à choisir une fonction  $\tilde{\Theta}$  définie de la même façon que pour  $\Theta$ , mais avec un cutoff plus grand ( $2G_{max}$ ) figure (I-4).



**Figure I -4** : Calcul de  $V_{PW}$

Le terme interstitiel restant représente la contribution de l'énergie cinétique à  $H_{G,G'}$  qui est donnée en fonction de  $\tilde{\Theta}$  par les relations :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} (-\nabla^2) e^{i(G'+k).r} = (k + G')^2 \Theta(G - G') = (k + G')^2 \tilde{\Theta}(G - G') \quad (I-77)$$

## Chapitre I : Méthodes de calcul

La dernière égalité provient de  $G, G' \leq G_{\max}$  dans  $H_{G,G'}$ . En pratique, il est plus commode de remplacer  $(k+G')(k+G)$  par  $(k+G)^2$  pour avoir une forme hermitienne équivalente.

### I.7.7.2. Les termes sphériques

Les termes sphériques,  $S_\alpha(G, G')$  et  $H_\alpha(G, G')$  peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients  $a_m(G)$  et  $b_m(G)$  avec les définitions de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  vues précédemment. De cette façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions de normalisation et d'orthogonalité (a) et (b):

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{a})$$

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{b})$$

$$S_\alpha(G, G') = \sum_m \left[ a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^\alpha(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^\alpha(G') \left\| \dot{U}_l^\alpha \right\|^2 \right] \quad (\text{I-78})$$

De même, on utilise (I-46) et (I-49),

$$H_\alpha(G, G') = \sum_m \left\{ \left[ a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^\alpha(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^\alpha(G') \left\| \dot{U}_l^\alpha \right\|^2 \right] E_l^\alpha + \left( \frac{1}{2} \right) [a_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^\alpha(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^\alpha(G')] \right\}$$

(I-79)

**I.7.7.3. Les éléments de matrice non-sphériques**

Les composantes non-sphériques sont écrites sous la forme de trois intégrales relatives à des fonctions radiales :

$$I_{ll',v\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_l(r) V_v(r) U_{l'}(r) \quad (\text{I-80})$$

$$I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_l(r) V_v(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (\text{I-81})$$

$$I_{ll',v\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 \dot{U}_l(r) V_v(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (\text{I-82})$$

où le calcul pour les termes symétriques [(I-54) et (I-55)] est effectué uniquement pour  $l' \leq l$ . La forme séculaire relativiste de l'intégrale se présente sous la même forme, mais elle exige l'utilisation des deux composantes des fonctions radiales  $g_l$  et  $f_l$ .

Par exemple,

$$I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 [g_l(r)g_{l'}(r) + f_l(r)f_{l'}(r)]V_v(r) \quad (\text{I-83})$$

Dans ce cas, les éléments de matrice sont,

## Chapitre I : Méthodes de calcul

$$V_{\alpha}^{NS}(G, G') = \sum_{lml'm'} \sum_v \left[ \begin{array}{l} a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + \\ b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} \end{array} \right] \int d^2\omega Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) K_{v\alpha}(r) \quad (I-84)$$

avec les coefficients  $K_{v,\alpha}(r)$  donnés par :

$$K_{v,\alpha}(r - R_{\alpha}) = \sum_m C_{v,m}^{\alpha} Y_{lm}(r - R_{\alpha}) \quad (I-85)$$

soit

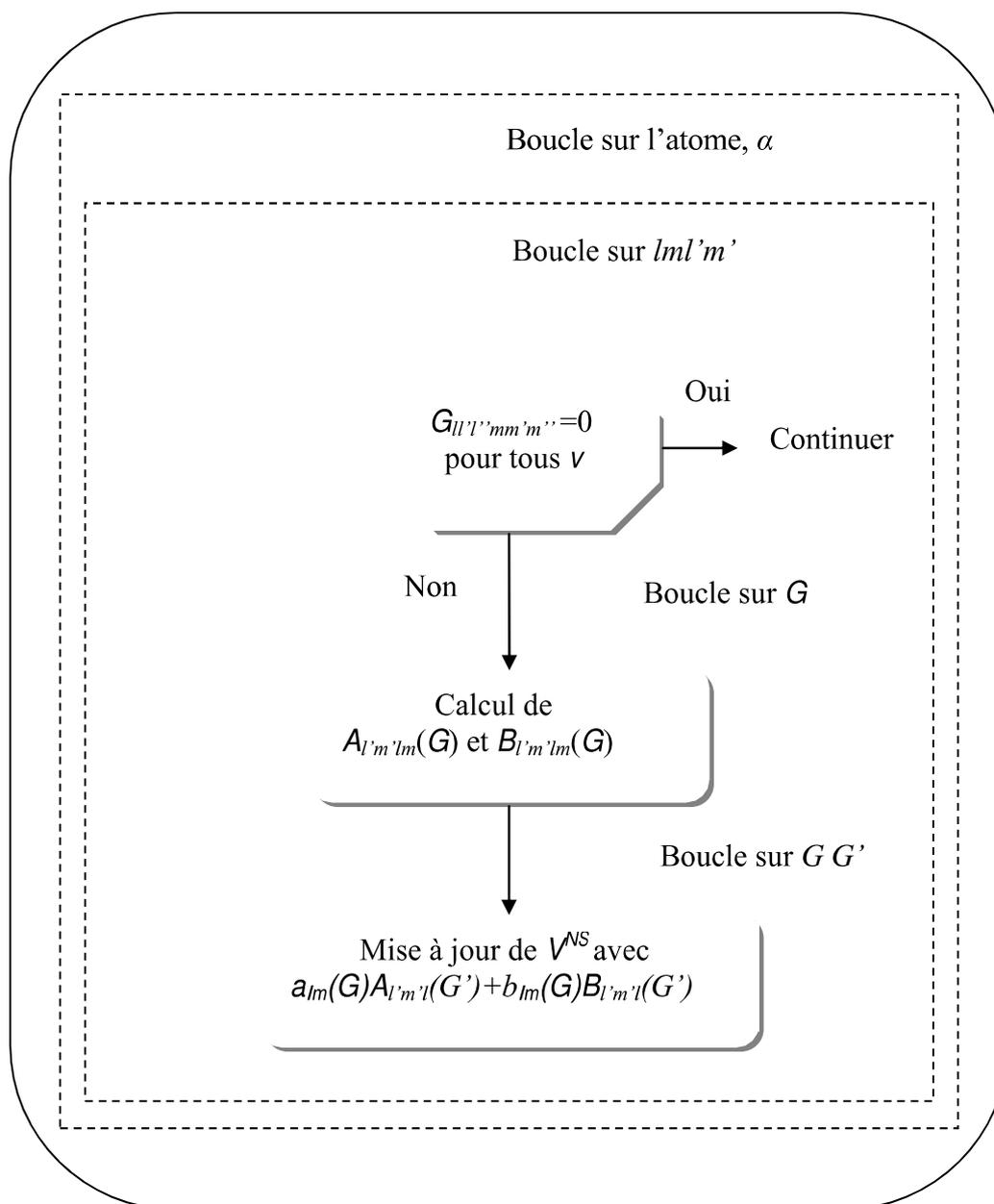
$$\int d^2\omega Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) = C_{v,m-m'}^{\alpha} G_{ll',mm'(m-m')} \quad (I-86)$$

où les coefficients  $G_{ll',mm'm'}$  ont pour expression :

$$G_{ll',mm'm'} = \int d^2r Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) Y_{l''m''}(r) \quad (I-87)$$

Ces coefficients sont différents de zéro, seulement si  $m = m' + m''$  et si  $l, l'$  et  $l''$  vérifient l'inégalité  $l - l'' \leq l \leq l' + l''$ .

En outre, il est important de choisir soigneusement le cutoff du moment angulaire pour les fonctions augmentées. La meilleure solution pour le développement du potentiel est de choisir la plus petite valeur possible du cutoff de l'énergie cinétique figure (I-5).



**Figure I -5 :** Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien

## **I.8. Le code Wien 2k**

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwarz et Luitz [41]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [42,43], les systèmes supraconducteurs à haute température [44], les minéraux [45], les surfaces des métaux de transition [46], les oxydes non ferromagnétiques [47] et même les molécules [48].

Wien2k [41] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

L'obtention des propriétés physiques d'un matériau donné avec Wien2k nécessite trois grandes étapes de calcul, que nous allons détailler dans cette section : l'initialisation, le calcul autocohérent de la densité et finalement le calcul des propriétés physiques. L'organisation des programmes intervenant dans les deux premières étapes est représentée sur la figure (I-6).

### **I.8.1. Initialisation**

Après avoir rentré dans un fichier de données la structure du cristal étudié, l'étape d'initialisation fait intervenir cinq programmes qui s'exécutent successivement. Elle permet de réunir l'ensemble des données nécessaires au calcul autocohérent :

**NN** retourne, pour chaque atome non équivalent, la liste de ses premiers voisins, leur position et leur distance par rapport à l'atome central. Il permet ainsi de déterminer les rayons de sphères muffin-tin pour les différentes espèces atomiques.

**LSTART** effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différentes espèces présentes et génère les densités atomiques utilisées ensuite par DSTART. Il est nécessaire de lui donner deux paramètres d'entrée caractérisant le type de fonctionnelle d'échange-corrélation et l'énergie de coupure séparant les états de cœur des états de valence. Ce

## **Chapitre I : Méthodes de calcul**

programme permet de vérifier si les états qui seront traités en cœur au cours du calcul auto cohérent de la densité sont bien contenus dans la sphère muffin-tin. Il détermine par ailleurs la façon dont seront décrits les états de valence.

**SYMMETRY** détermine les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal ainsi que le groupe ponctuel correspondant à chacun des sites atomiques.

**KGEN** génère la grille de points  $k$  dans la partie irréductible de la première zone de BRILLOUIN .

**DSTART** génère la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques.

### **I .8.2. Calcul auto cohérent**

Au cours du cycle auto cohérent, le calcul des coefficients  $c_{\sigma}$  (équation (I-66)) par résolution numérique de l'équation (I-67) et la détermination de la densité auto cohérente sont effectués séparément et de façon hiérarchique. Ainsi, chaque cycle se décompose selon les étapes suivantes :

**LAPW0** calcul le potentiel total par sommation du potentiel de HARTREE, obtenu par résolution de l'équation de POISSON, et du potentiel d'échange-corrélation obtenu à l'aide de l'approximation GGA ou LDA.

**LAPW1** calcul les coefficients matriciels de l'hamiltonien dans la base LAPW et la matrice de recouvrement de cette base, puis détermine les vecteurs et valeurs propres par diagonalisation.

**LAPW2** détermine le niveau de FERMI et calcul la densité des électrons de valence.

**LCORE** effectue le calcul relativiste des états de cœur, à l'intérieur des sphères muffin-tin, en ne conservant que la partie à symétrie sphérique du potentiel.

**MIXER** calcule la nouvelle densité électronique en additionnant les densités de cœur et de valence. Celle-ci ne sert pas directement de densité d'entrée pour le cycle suivant, elle est mélangée avec les densités des cycles précédents selon un schéma plus ou moins complexe. La méthode la plus simple, due à PRATT [49], consiste en l'utilisation d'une combinaison linéaire de la nouvelle densité avec la densité précédente :

$$\rho_{new}(r) = (1 - \alpha)\rho_{old}(r) + \alpha(\rho_c(r) + \rho_v(r)) \quad (I-88)$$

$\alpha$  étant le paramètre de mélange.

Comme nous l'avons déjà précisé, l'autocohérence est atteinte lorsque la nouvelle densité, issue du cycle, est semblable à la densité d'entrée.

### **I .8.3. Calcul des propriétés**

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

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

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

**SPAGHETTI** calcule la structure de bande en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

**OPTIC** calcule les propriétés optiques.

**XSPEC** calcul les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

## Chapitre I : Méthodes de calcul

En résumé, un certain nombre de paramètres fondamentaux conditionnent le type et la précision du calcul autocohérent, que nous détaillerons dans les chapitres suivants pour chacun des calculs effectués :

- les rayons de sphères muffin-tin qui déterminent la taille relative des régions dans lesquelles les décompositions en ondes planes ou en ondes sphériques sont utilisées. Un certain nombre de conditions doivent être respectées lors de la détermination de ces rayons :

- les sphères muffin-tin ne doivent pas se recouvrir. Ceci est facilement vérifiable grâce au programme NN ;
- les rayons des sphères correspondant aux différents atomes ne doivent pas être trop différents entre eux afin d'éviter l'apparition de 'bandes fantômes' [50] ;
- les rayons doivent être définis de telle sorte que les fonctions d'onde de cœur soient strictement localisées dans les sphères.

- le paramètre  $RK_{\max}$  est le produit du rayon de la plus petite sphère muffin-tin par la norme du plus grand vecteur d'onde intervenant dans la décomposition en ondes planes des fonctions d'onde ( $K_{\max}^2$  est l'équivalent du cutoff utilisé dans les calculs en ondes planes et pseudopotentiels). Cette quantité va naturellement déterminer la taille de la base utilisée et donc la taille des matrices à diagonaliser, qui est égale à la somme du nombre d'ondes planes et du nombre d'orbitales locales.

- la paramètre  $l_{\max}$  qui correspond au moment angulaire maximum intervenant dans la décomposition des fonctions d'ondes dans la sphère de muffin-tin sur la base des harmoniques sphériques.

- le type de fonctionnelle d'échange-corrélation.

- le nombre de points  $k$ . Le nombre minimum de points  $k$  dans la première zone de BRILLOUIN, requis pour assurer la convergence de la densité d'états totale, a été retenu.

## Chapitre I : Méthodes de calcul

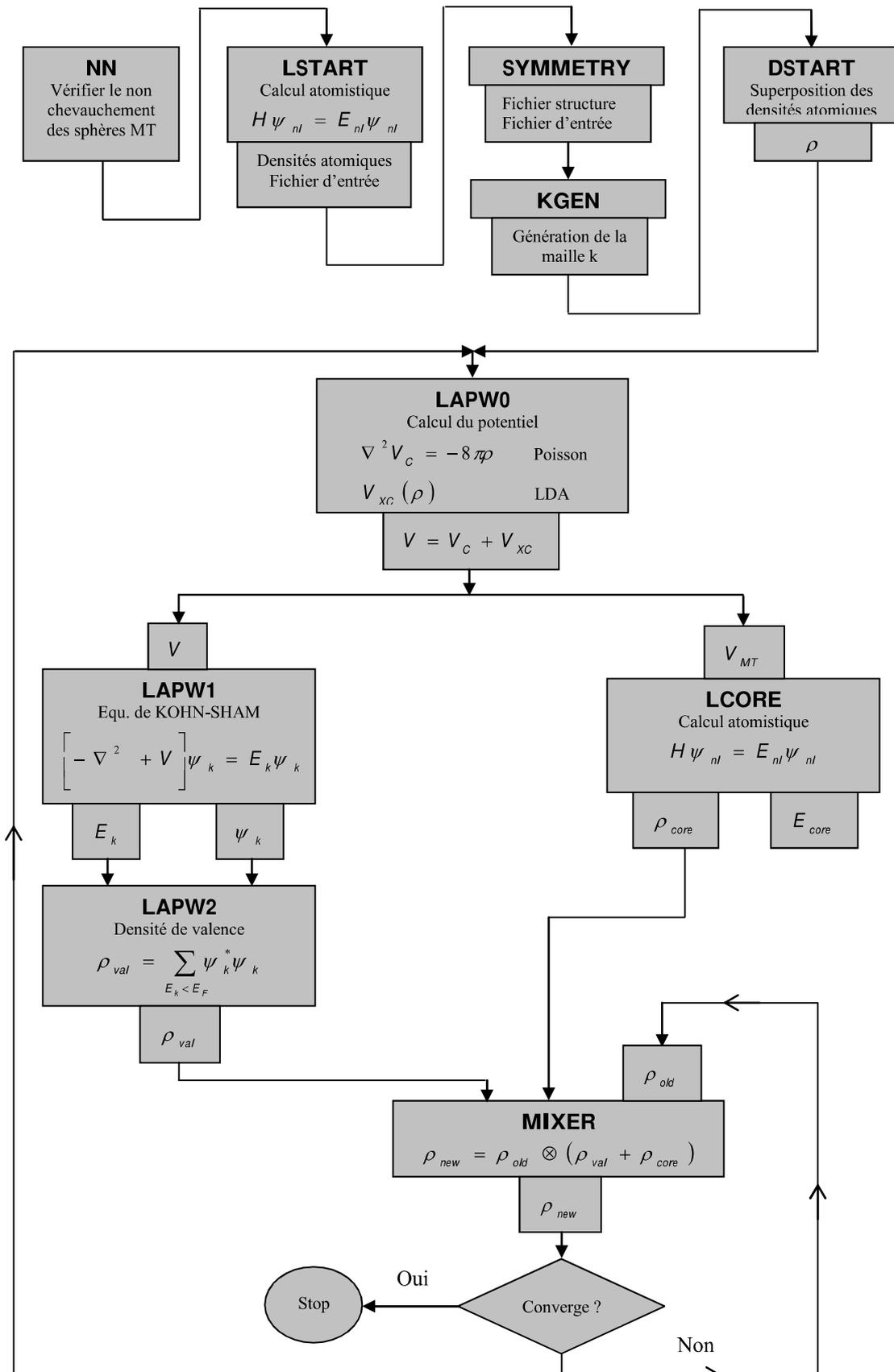


Figure I -6 : Organisation des programmes dans Wien2k.

**Références**

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927).
- [3] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V.A.Fock, Z. Phys. 15, 126 (1930).
- [5] V.Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [8] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, p542 (1927).
- [9] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 6, p602 (1927).
- [10] (a) Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, p452 (1927).  
(b) E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 6, p602 (1927).  
(c) E.Z. Fermi, Phys 48, 73 (1928). (d) E. Fermi, Rend. Accad 7, p342 (1927).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, pp B864-B870, (1964).
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [13] J.Callaway and N.H March. Density functional methods: theory and applications. Solid State Physics, 38:135-221, (1984).
- [14] N.Hadjisavvas and A. Theophilou. Rigorous formulation of the Kohn and sham theory. Phys. Rev. A, 30:2183-2186, 1984.
- [15] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. B23, 5048 (1980).
- [16] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] L.Hedin and B.Lundqvist, J.Phys.C4, 2064 (1971).
- [18] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [19] J.P. Perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pedrenson, D.J.Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 23, 6671 (1992).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [21] J.P. Perdew, and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [22] J.P. Perdew, in 'Electronic Structure of Solids', Academic Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [23] F.Bloch, Phys. 52, 555 (1928).
- [24] J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", V2, Ch.8 (1965).
- [25] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

## **Chapitre I : Méthodes de calcul**

- [26] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [27] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [28] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [29] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1. 35 (1964).
- [30] J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids-Volume 2-Symmetry and energy bands in crystals , McGraw-Hill (1965).
- [31] D.D. Koelling , G.O. Arbman, J. Phys. F: Metal Phys. 5, 2041 (1975).
- [32] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [33] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [34] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [35] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [36] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio and Electroacoust. AU- 17, 93 (1969).
- [37] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [38] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [39] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [40] W. Kohn , Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz , WIEN97(Technical University , Vienna , (1997).
- [42] P. Blaha, and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [43] P. Dufek , P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [44] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and ] P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [45] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996)
- [46] B. Kohler , P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [47] X.G. Wang , W. Weiss , Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl , and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [48] B. Kohler , S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, Comp. Phys. Commun 94, 31 (1996) .
- [49] PRATT , G.W.. Wave function and energy levels for Cu<sup>+</sup> as found by the Slater approximation to the Hartree-Fock equation Phys. Rev. 1952, Vol .88, pp.1217-1224.
- [50] P. Blaha, K. Schwarz, and K. Luitz , J. Wien 97, a full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties User's guide 2000, Techn. Universitat , Wien , Austria .

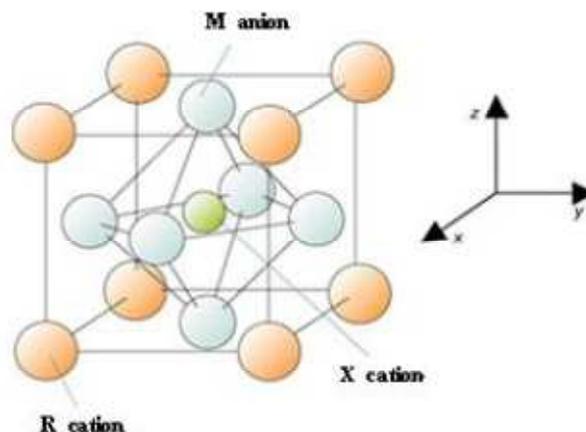
# Chapitre II

## *Résultats et discussions*

### II.1 Introduction

Le nom pérovskite désignait à l'origine le minéral  $\text{CaTiO}_3$  (titanate de calcium) [1], découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural et nommé pérovskite en l'honneur du minéralogiste russe Lev Aleksvich von Perovski (1792-1856). Aujourd'hui ce terme est généralement utilisé pour des oxydes avec le même type d'arrangement d'atomes que ce minérale. La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exception sont connues, celle-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La formule générale pour la structure pérovskite est  $\text{RXM}_3$ , où R est typiquement un alcalino-terreux ou cation de terre rare et X typiquement un cation de métal de transition. L'anion M est typiquement d'oxygène, mais des pérovskites avec des halogènes, l'azote et l'hydrogène sont également connus pour exister.

Dans le présent travail nous avons choisi les anti-pérovskite  $\text{RBRh}_3$  (R = Eu et Gd) qui se cristallisent dans la structure cubique idéale, de groupe spatial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (groupe spatial n° 221 dans les tables cristallographiques internationales). Les atomes de R se trouve à l'origine (0, 0, 0), les atomes de Bore au centre (0.5, 0.5, 0.5) et les trois atomes de Rhodium au milieu de chaque face (0, 0.5, 0.5), (0.5, 0, 0.5) et (0.5, 0.5, 0) (figure II-1).



**Figure II-1:** Représentations de la structure pérovskite cubique  $\text{RXM}_3$ .

## Chapitre II Résultats et discussions

La compréhension profonde des propriétés élastiques, électroniques, et thermiques 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 Méthode de calcul

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques, des anti-pérovskites cubiques  $\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$  en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-(L)APW+lo) [2] implémentée dans le code wien2k [3], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé de

Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA) [4].

Dans cette méthode la maille élémentaire est divisée en région interstitielle (IR) et en sphères, appelées muffin-tin (MT) sphères, centrées sur les sites atomiques sans recouvrement. Dans la région interstitielle (IR), la base est constituée d'ondes planes. A l'intérieur des MT, la base est décrite par la solution radiale de l'équation de Schrödinger, à une particule et à énergie fixe, ainsi que sa dérivée par rapport à l'énergie multipliée par les harmoniques sphériques.

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, avec un *cut-off*  $\ell_{max}=9$  ainsi d'un rayon de coupure  $G_{max}=14$  (a.u.)<sup>-1</sup>, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec une coupure à  $k_{max}=\delta/R_{MT}$  (où  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin et  $k_{max}$  est la valeur maximum du vecteur d'onde).

## Chapitre II Résultats et discussions

Les intégrales sur la zone de Brillouin ont été effectuées en prenant jusqu'à  $10 \times 10 \times 10$  points de maillage  $k$  à l'intérieure de la zone irréductible de Brillouin (IBZ), en utilisant l'approche de Monkhorst-Pack [5] pour obtenir les points  $k$  spéciaux. Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de  $10^{-4}$  Ry. Dans le tableau II-1, nous reportons la configuration électronique des éléments constitutifs des anti-pérovskites cubiques  $E_uBRh_3$  et  $G_dBRh_3$  qui sera utile pour l'étude de leurs propriétés, notamment les propriétés électroniques. De plus, on a choisi des différentes sphères muffin-tin suivant les éléments du composé étudié, ces rayons muffin-tin  $R_{MT}$  des éléments constitutifs des matériaux étudiés sont représentés dans le tableau II-1.

**Tableau II-1** : Rayons muffin-tin  $R_{MT}$  des éléments constitutifs de  $E_uBRh_3$  et  $G_dBRh_3$ .

| Matériau                          | $E_uBRh_3$  | $G_dBRh_3$   |
|-----------------------------------|---|--|
| <b>Configuration Electronique</b> | $E_u$ : [Xe] $4f^7 6s^2$<br>B: [He] $2s^2 2p^1$<br>Rh: [Kr] $4d^8 5s^1$ | $G_d$ : [Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$<br>B: [He] $2s^2 2p^1$<br>Rh: [Kr] $4d^8 5s^1$ |
| <b><math>R_{MT}</math>(a.u)</b>   | $E_u$ : 2.5<br>B: 1.8<br>Rh: 2.0  | $G_d$ : 2.5<br>B: 1.8<br>Rh: 2.0   |

### II.3 Propriétés structurales

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales de nos composés. Ce genre d'étude présente un intérêt majeur car il permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur l'étude des autres propriétés.

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique, tel que le paramètre de réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ), et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ), Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume.

## Chapitre II Résultats et discussions

Le paramètre de réseau d'équilibre  $a_0$  correspond au volume minimal  $V_0$  et il est donnée par le minimum de la courbe d'énergie totale  $E_{tot}(V)$ , alors que 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)[6]:

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

où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  et  $B'$  sont les valeurs à l'équilibre de l'énergie totale, du volume, du module de compression et de la dérivée du module de compression par rapport à la pression, respectivement.

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

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B' P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (\text{II-2})$$

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

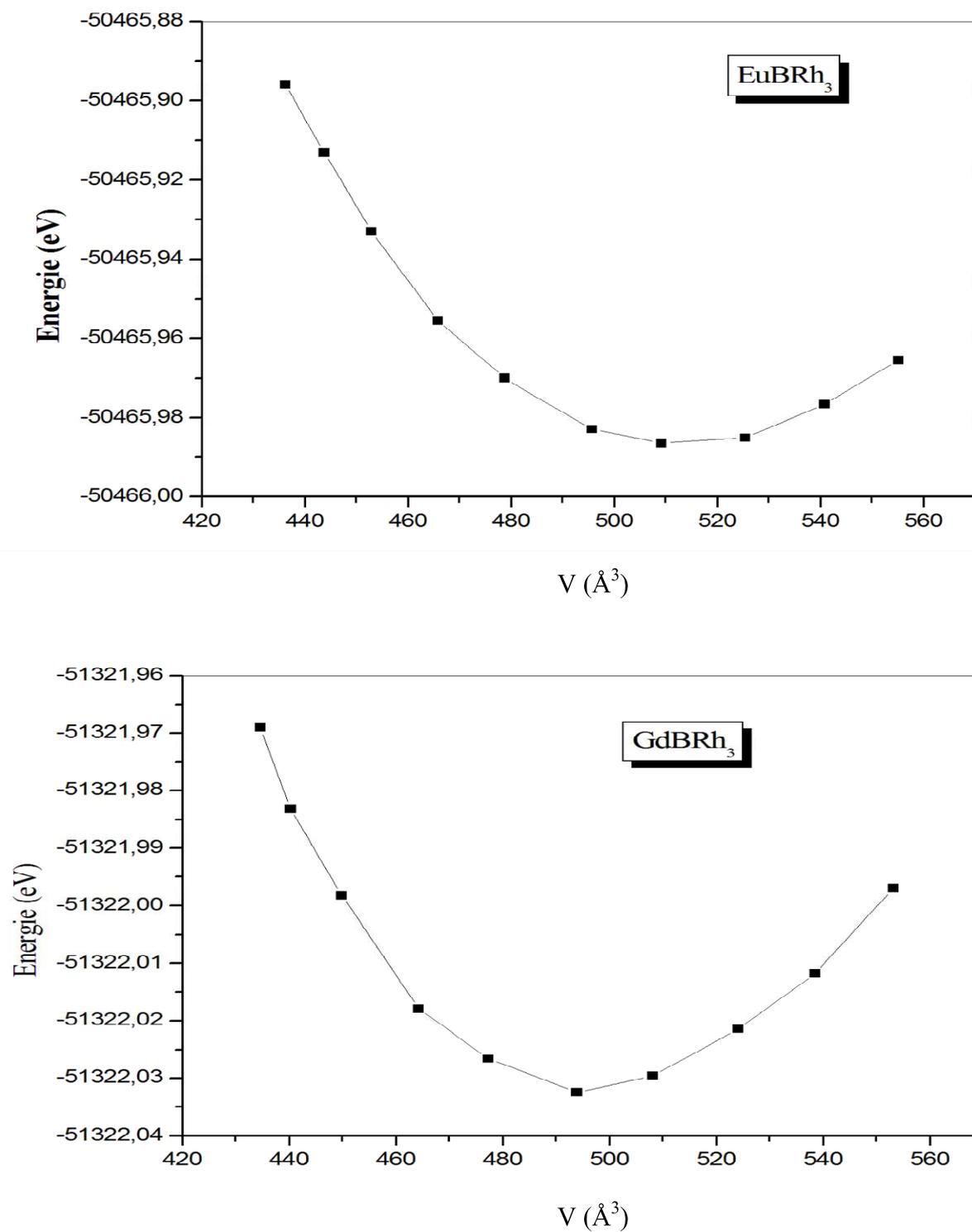
$$B_0 = V \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial V^2} \quad (\text{II-3})$$

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

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (\text{II-4})$$

Dans La figure II-2 ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie en fonction du volume  $E(V)$  pour les matériaux RBRh<sub>3</sub> (R = Eu et Gd ), obtenues à température zéro et en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA. Le tableau II-2 résume les propriétés structurales tel que la constante du réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée  $B'$ , calculée pour nos deux matériaux à pression zéro. Ils sont comparés avec les résultats antérieurs [7, 8, 9].

## Chapitre II Résultats et discussions



**Figure II-2** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$ .

## Chapitre II Résultats et discussions

Nos valeurs calculées des constante des réseaux à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement des courbes des énergies en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [6] (équation (II-1)). Ces valeurs sont 4.218 et 4.2145 Å pour EuBRh<sub>3</sub> et GdBRh<sub>3</sub> respectivement. s

Nous observons que l'Analyse des résultats des paramètres de réseau d'équilibre obtenus par l'approximation GGA reflète une surestimation par rapport aux valeurs expérimentales de l'ordre 1.17% et ceci pour nos deux matériaux. Ces résultats sont en accord avec la tendance générale de l'approximation du gradient généralisé GGA.

Par cet ajustement, nous avons aussi déterminé les valeurs du module de compressibilité qui sont 176.641 et 175.876 GPa pour EuBRh<sub>3</sub> et GdBRh<sub>3</sub>, respectivement et leurs dérivées premières sont évaluées à 4.624 et 4.679. On remarque aussi que le module de compressibilité décroît selon que l'on va du composé EuBRh<sub>3</sub> vers le composé GdBRh<sub>3</sub>, ce qui suggère une augmentation de la compressibilité dans le même sens. Nous tenons à mentionner qu'il n'existe pas dans la littérature de données expérimentales du module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée  $B'$  pour nos deux matériaux.

**Tableau II-2:** Paramètre de réseau  $a_0$ , la distance entre les atomes, le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé par rapport à la pression  $B'$  des composés EuBRh<sub>3</sub> et GdBRh<sub>3</sub>

|                          | $a_0$ (Å)          | $d_{Rh-B}$ (Å) | $d_{R-Rh}$ (Å) | $d_{R-B}$ (Å) | $B_0$ (GPa) | $B'$  |
|--------------------------|--------------------|----------------|----------------|---------------|-------------|-------|
| <b>EuBRh<sub>3</sub></b> |                    |                |                |               |             |       |
| Nos calculs              | 4.218              | 2.109          | 2.982          | 3.652         | 175.876     | 4.624 |
| Expériment               | 4.184 <sup>a</sup> | -              | -              | -             | -           | -     |
| <b>GdBRh<sub>3</sub></b> |                    |                |                |               |             |       |
| Nos calculs              | 4.2145             | 2.107          | 2.980          | 3.649         | 176.641     | 4.679 |
| Expériment               | 4.183 <sup>b</sup> | -              | -              | -             | -           | -     |

<sup>a</sup>Ref. [7, 8]; <sup>b</sup>Ref. [9]

### II.4 Propriétés électroniques

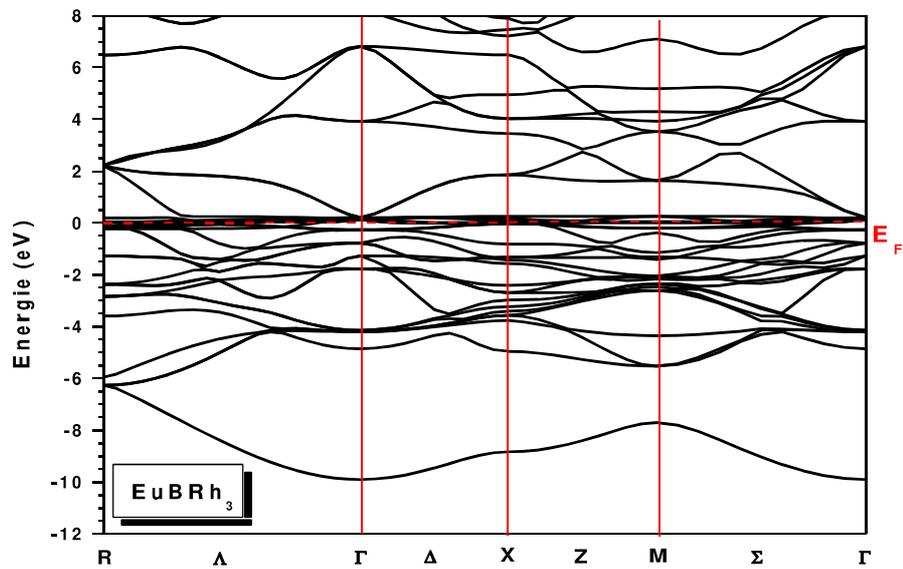
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre l'origine de l'énergie de gap, la distribution de charges et la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments d'un matériau en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes.

#### II.4.1 Les structures de bandes

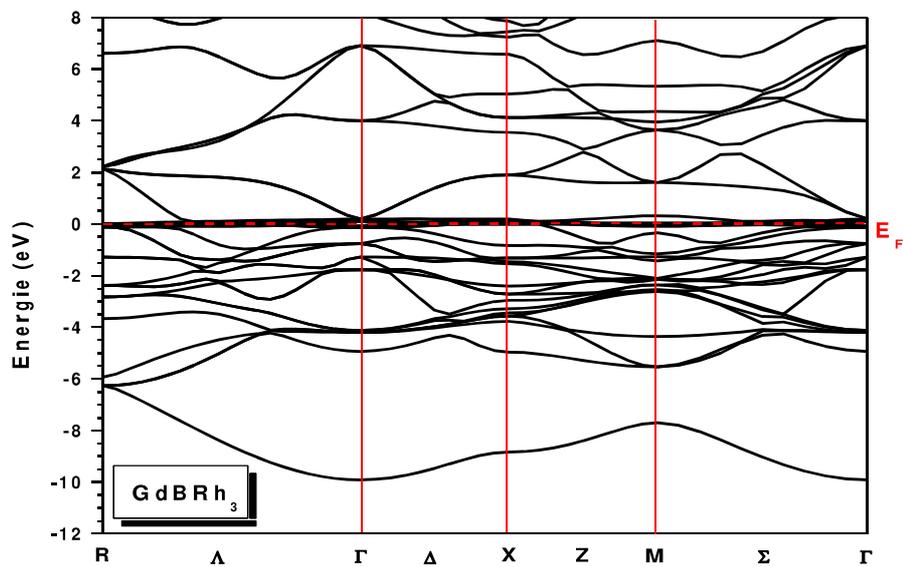
Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les structures de bande des composés  $\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$  calculées le long des lignes de plus haute symétrie avec une l'approximation GGA (gradient generalized approximation) pour le potentiel d'échange et de corrélation sont reportés dans les figures II-(3-4), respectivement. Regardons tout d'abord les graphes de dispersion représentés sur les figures, on remarque une grande ressemblance topologique des structures de bandes pour les deux matériaux avec seulement un léger déplacement énergétique de certains états par rapport au niveau de Fermi en différents points de haute symétrie. Et comme pour tous les conducteurs, ils se caractérisent par un chevauchement des bandes de valence et de conduction autour de niveau de Fermi qui indique que ces matériaux ont un caractère métallique.

## Chapitre II Résultats et discussions



**Figure II-3** : La structure de bandes de anti- pérovskite cubique  $\text{EuBRh}_3$ .

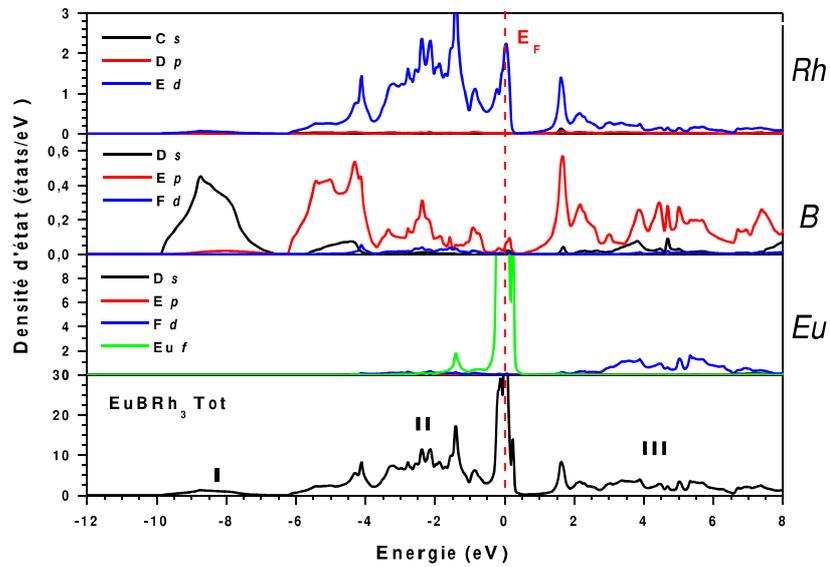


**Figure II-4** : La structure de bandes de anti- pérovskite cubique  $\text{GdBRh}_3$ .

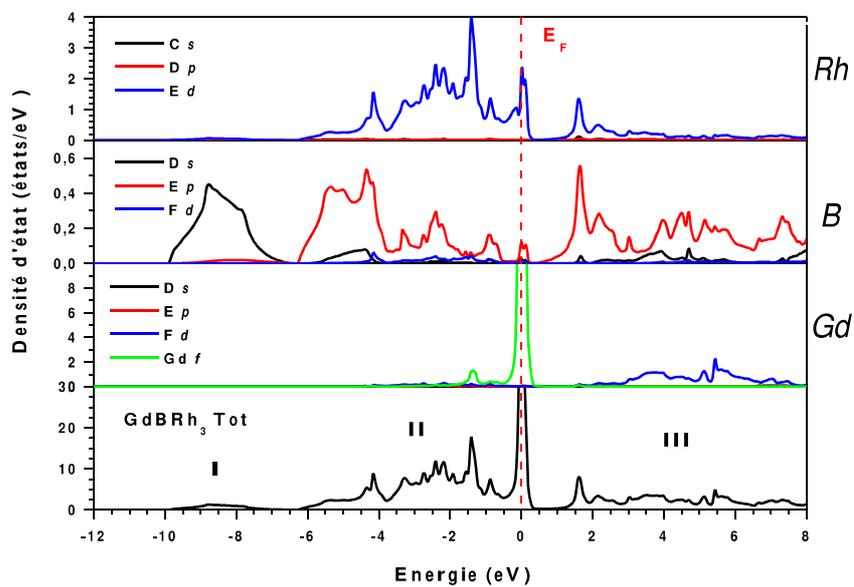
### II.4.2 Les densités d'états

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseignent sur le comportement et le caractère électronique du système. Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour les anti-pérovskites cubiques  $\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$ , en utilisant l'approximation GGA et employant les valeurs des constants du réseau à l'équilibre sont représentées sur les figures II-(5-6).

Nous constatons une similitude entre les différentes courbes de ces matériaux, avec toute fois une légère différence. A partir de ces figures, il ressort clairement l'existence de trois régions distinctes pour les deux matériaux notées (I, II, III). La première région est formée par les bandes profondes les plus faiblement liées qui est situées environs de -10 eV au dessous du niveau de Fermi. Cette région est composée entièrement des états B-s. La deuxième région, qui est nommée la largeur de la bande, est dominée par les bandes B-p qui sont presque totalement occupées et par Rh-d qui ont la moitié occupées pour nos deux matériaux  $\text{XBRh}_3$ . Cette région est d'environ 6 eV de largeur. Juste au niveau de Fermi on remarque que les bandes sont dominées essentiellement par les états 'f' de (Eu et Gd), et les valeurs de la densité d'états au niveau de Fermi sont  $N(E_F) = 57.83$ , 100 eV pour  $\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$ , respectivement. Finalement la troisième bande qui est due à la contribution de l'état 'd' de Rh et l'état 'p' de B. En plus on voit qu'il y a une forte hybridation entre les états 'd' de Rh et 'p' de B de -6 eV au dessous de l'énergie de Fermi jusqu'à 4 eV au dessus du  $E_F$ .



**Figure II-5** : Les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de anti- pérovskite cubique  $\text{EuBRh}_3$ .



**Figure II-6** : Les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de anti- pérovskite cubique  $\text{GdBRh}_3$ .

### II.5 Propriétés élastiques

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Elles permettent d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques. Les résultats obtenus ne sont valables que lorsque la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes. Les constantes élastiques sont évaluées par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [10], en utilisant le modèle de Mehl [11]. Ce modèle a été utilisé avec succès pour les oxydes des alcalino-terreux [12] et pour les structures pérovskite et spinale [13].

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Pour le calcul des constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{II-5})$$

où  $\delta$  est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale comme suit:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{II-6})$$

où  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et  $V$  est le volume de la maille unité.

Pour la constante élastique  $C_{44}$ , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta / 2 & 0 \\ \delta / 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{II-7})$$

## Chapitre II Résultats et discussions

La forme diagonalisée de ce tenseur est donnée par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta / 2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta / 2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{II-8})$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{II-9})$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de  $C_{11}$  et  $C_{12}$  comme suit :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2 C_{12}) \quad (\text{II-10})$$

En combinant les équations (II-6) et (II-10), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ . La troisième constante élastique  $C_{44}$  est déduite directement de l'équation (II-9). Les valeurs de ces constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) sont énumérés dans le tableau II-3 pour les matériaux EuBRh<sub>3</sub> et GdBRh<sub>3</sub>. Nous avons aussi rassemblé dans le même tableau nos résultats pour les dérivés  $\partial C_{11} / \partial p$ ,  $\partial C_{12} / \partial p$ ,  $\partial C_{44} / \partial p$  et  $\partial B / \partial P$ .

Une fois que nos constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont déterminées, il est possible d'obtenir d'autres grandeurs telles que: le module de cisaillement ( $G$ ), le module de Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et les coefficients de Lamé ( $\mu$  et  $\lambda$ ).

$$\begin{aligned} G &= \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3 C_{44}) \\ E &= \frac{9 B G}{(3 B + G)} \\ \nu &= \frac{3 B - 2 G}{2(3 B + G)} \end{aligned} \quad (\text{II-11})$$

## Chapitre II Résultats et discussions

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$
$$\lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}$$

La connaissance de l'anisotropie élastique d'un cristal est une grande importance car elle renseigne sur la possibilité de formation de microfissures ou de défauts structuraux lors du processus de croissance du cristal. Le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubiques s'écrit :

$$A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{II-12})$$

Le tableau II-4 ci-dessous résume les résultats obtenus pour les constantes mécaniques calculées pour nos deux matériaux .

Le calcul du module de compressibilité  $B$ , du module de cisaillement  $G$  et du module de Young  $E$ , nous permettent d'obtenir la température de Debye  $\theta_D$ , qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion. À basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, à basse température, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir de la mesure spécifique. Une des méthodes standard pour calculer la température de Debye  $\theta_D$  à travers les constantes élastiques, est le lien qui existe entre la vitesse d'onde élastique moyenne  $v_m$  et  $\theta_D$  donné par la relation suivante

[14]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad (\text{II-13})$$

où  $v_m$  est la vitesse d'onde élastique moyenne,  $h$  la constante de Planck,  $k_B$  la de Boltzmann,  $V_a$  le volume atomique et  $n$  le nombre d'atomes par unité.

## Chapitre II Résultats et discussions

La vitesse d'onde élastique moyenne  $v_m$  est donnée par la relation suivante [15] :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II-14})$$

où  $v_l$  et  $v_t$  sont la vitesse d'onde élastique longitudinale et transversale, respectivement, dans un matériau isotropes elles peuvent être obtenues en utilisant le module de cisaillement  $G$  et le module de compressibilité  $B$  de l'équation de Navier [16] :

$$v_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II-15})$$

aucune donnée expérimentale ou théorique concernant les constantes élastiques  $C_{ij}$  ainsi que les dérivés premières de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  et du module de compressibilité  $B$  par rapport à la pression  $P$  disponible dans la littérature, ce qui nous conduit à considérer nos résultats comme des critères de comparaison pour d'éventuelles recherches expérimentales et cela pour nos deux matériaux.

Les valeurs calculées du facteur d'anisotropie  $A$  pour les matériaux  $\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$  sont classées dans le tableau (II-4). Pour un cristal isotrope, le facteur d'anisotropie  $A$  est égal à 1, alors que n'importe quelle valeur plus petite ou plus grande que 1, ce qui indique que les composés étudiés sont des matériaux quasi isotropie. L'importance de la déviation de 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal.

A partir du tableau (II-4), nous pouvons observer que les valeurs du facteur d'anisotropie pour ces matériaux n'approchent pas à l'unité, ce qui signifie que ces composés ne sont pas caractérisés par une profonde anisotropie.

Selon la proposition de Pugh [17] la valeur critique du rapport  $B/G$  qui sépare le comportement ductile et fragile des matériaux est égal à 1.75 ((Fragile <1.75< ductile)). Le rapport  $B/G$  pour les deux matériaux est supérieure à cette valeur (Tableau II-4), ce qui nous permet de classer les composés  $\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$  comme des matériaux ductiles.

La valeur du coefficient de Poisson  $\nu$  typique pour les matériaux covalents est environ de 0.1 et pour les matériaux métalliques la valeur de  $\nu$  est environ 0.33 tandis que pour les matériaux ioniques  $\nu$  est environ de 0.25 [18]. Pour les anti-pérovskites étudiées

## Chapitre II Résultats et discussions

(EuBRh<sub>3</sub> et GdBRh<sub>3</sub>) la valeur de  $\nu$  est supérieure à 0.25, c'est-à-dire une contribution métallique dans la liaison atomique pour ces derniers composés devrait être supposée.

En outre, la condition sur les critères de stabilité mécanique de cette structure anti-pérovskite cubique est satisfaite d'après les relations suivantes [19],  $C_{44} - P > 0$ ,  $C_{11} - P > |C_{12} + P|$ ,  $C_{11} - P + 2(C_{12} + P) > 0$ , ce qui reflète la stabilité de ces composés dans cette structure contre les déformations élastiques.

**Tableau II-3:** Les constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa), les dérivés premières de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et du module de compressibilité  $B$  par rapport à la pression  $P$  des composés EuBRh<sub>3</sub> et GdBRh<sub>3</sub>.

|                          | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ | $\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$ | $\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$ | $\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$ | $\frac{\partial B}{\partial P}$ |
|--------------------------|----------|----------|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| <b>EuBRh<sub>3</sub></b> | 309      | 110      | 85       | 8.485                                | 2.785                                | 2.805                                | 4.642                           |
| <b>GdBRh<sub>3</sub></b> | 300      | 114      | 91       | 3.92                                 | 4.695                                | 2.05                                 | 4.673                           |

**Tableau II-4:** Les modules de cisaillement  $G$  et de Young  $E$  (en GPa), le quotient de Poisson  $\nu$ , les constantes de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$  en GPa), le rapport  $B/G$  et l'anisotropie  $A$  calculés pour les anti-pérovskites EuBRh<sub>3</sub> et GdBRh<sub>3</sub>.

|                          | $G$  | $E$    | $\nu$ | $\lambda$ | $\mu$  | $B/G$ | $A$   |
|--------------------------|------|--------|-------|-----------|--------|-------|-------|
| <b>EuBRh<sub>3</sub></b> | 90.8 | 232.55 | 0.280 | 115.340   | 90.625 | 1.940 | 0.854 |
| <b>GdBRh<sub>3</sub></b> | 91.8 | 233    | 0.279 | 114.991   | 91.086 | 1.931 | 0.978 |

**Tableau III-5:** La densité  $\rho$  (en g/cm<sup>3</sup>), les vitesses du son : longitudinale, transversale et moyenne ( $v_l$ ,  $v_t$  et  $v_m$ , respectivement, en m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$  en K) calculés pour les composés EuBRh<sub>3</sub> et GdBRh<sub>3</sub>.

|                          | $\rho$ | $v_l$   | $v_t$   | $v_m$   | $\theta_D$ |
|--------------------------|--------|---------|---------|---------|------------|
| <b>EuBRh<sub>3</sub></b> | 10.43  | 5342.60 | 2950.53 | 3287.69 | 396.67     |
| <b>GdBRh<sub>3</sub></b> | 10.57  | 5312.16 | 2947.02 | 3282.62 | 396.35     |

## Chapitre II Résultats et discussions

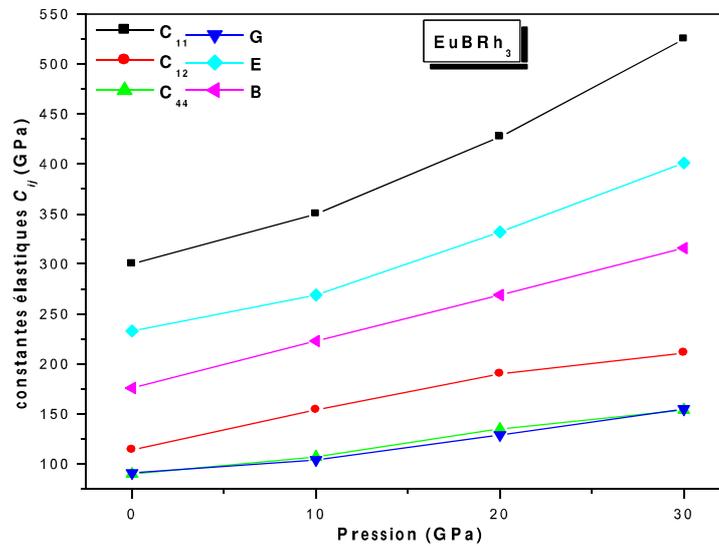
Afin d'étudier le comportement des propriétés élastique sous l'effet de la pression, nous avons effectuées un calcul des constantes élastiques pour des différentes pressions, allons de 0 à 30 GPa. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure II-7 (a , b ) qui représentent l'évolution des constantes élastique  $C_{ij}$ , et du module de compressibilité  $B$  en fonction de pression  $P$ .

On voit clairement que les constantes élastiques  $C_{ij}$  augmentent linéairement avec l'augmentation de la pression. Il y a une dépendance linéaire de pression de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et de  $B$ . Les dérivées premières de  $C_{ij}$  et du module de compressibilité  $B$  par rapport à la pression  $P$  sont représentés dans le tableau (II-3).

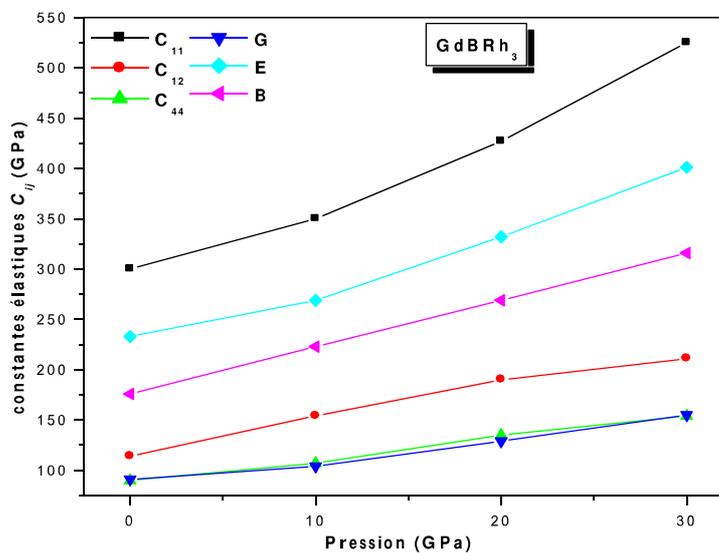
En remarque aussi, que le  $C_{11}$  est plus sensible au changement de la pression comparé aux autres constantes élastiques. Tandis que le  $C_{44}$  est moins sensible au changement de la pression.

La vitesse d'onde élastique moyenne, longitudinale et transversale ( $v_m$ ,  $v_l$  et  $v_t$ ), la densité  $\rho$  et la température de Debye  $\theta_D$  trouvées par nos calculs sont indiqués dans le tableau (II-5). Malheureusement, à notre connaissance, nous n'avons pas trouvé des données expérimentales ou des calculs théoriques pour faire la comparaison.

## Chapitre II Résultats et discussions



**Figure II-7a** : La variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  en fonction de la pression  $P$  pour le composé  $\text{EuBRh}_3$  dans la structure cubique anti- pérovskite.



**Figure II-7b** : La variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  en fonction de la pression  $P$  pour le composé  $\text{GdBRh}_3$  dans la structure cubique anti- pérovskite.

### Références bibliographiques

- [1] L. L Hench and L. K. West, Principales of Electronic Ceramics, (John Wiley & sons, Inc.,1990), pp244-247.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 71,(2002).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, AnAugmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating CrystalProperties, Vienna niversity of Technology, Austria, 2001.
- [4] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865,(1996).
- [5] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 5188, (1976).
- [6] F.D. Murnagham, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [7] H. Kojima, R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, K. Kudou, S. Okada, V. Kumar, K. Nakajima, Y. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 91, 081901 (2007).
- [8] T. Shishido, J. Ye, K. Kudo, S. Okada, K. Iizumi, M. Oku, Y. Ishizawa, A. Yoshikawa, M. Tanaka, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, T. Amano, S. Oishi, N. Kamegashira, Y. Kawazoe, S. Kohiki, K. Nakajima, J. Alloys Compd. **375**, 217 (2004).
- [9] T. Shishido, S. Okada, K. Kudou, K. Yubuta, A. Yoshikawa, T. Mori, Pac. Sci. Rev. 12, 254 (2011).
- [10] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th Edition, Wiley, New York, 1986.
- [11] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47, 2493 (1993).
- [12] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, and B. Bouhafs, Physica B 344, 34 (2004).
- [13] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, and M. Driz, Mat. Chem.phys. 91, 185 (2005).
- [14] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebisant,J. Physica B **293**,199 (2001).
- [15] O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **24**, 909 (1963).
- [16] M. W. Barsoum, T. El-Raghi, W. D. Porter, H. Wang, S. Chakraborty, J. Appl. Phys. **88**, 6313 (2000).
- [17] S.F. Pugh, Philos. Mag. **45**, 823 (1954).
- [18] J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Matter. Res. **31**, 1 (2001).
- [19] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 6989 (2002).

*Conclusion générale*

## Conclusion générale

Notre objectif dans ce travail est de calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques des pérovskites cubiques  $\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$  à l'état normal et sous l'effet de pression en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans notre étude des propriétés structurales et élastiques, nous avons calculé le paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compression à l'équilibre  $B_0$ , la dérivée de celui-ci par rapport à la pression  $B'$ , les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ), le coefficient de Poisson  $\nu$  et le facteur d'anisotropie élastique  $A$ . A la vue des résultats obtenus, nous constatons que les valeurs du paramètre de réseau pour nos deux matériaux et en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Nos résultats devraient constituer de bonnes prédictions des propriétés structurales et élastiques lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la littérature comme c'est le cas pour  $B_0$ ,  $B'$ ,  $C_{ij}$ ,  $\nu$  et  $A$ .

Nos valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{ij}$  indiquent que la constante  $C_{11}$  est approximativement plus élevée que  $C_{44}$ , ou en observe que ces composés présentent une relativement plus faible résistance aux déformations de cisaillement. En outre, les valeurs calculer de  $C_{ij}$  nous permettent de conclure que nos anti-pérovskite étudiés sont stables et ils sont classifiés comme des matériaux ductiles. Les résultats obtenus du facteur d'anisotropie élastique indiquent que nos composés ne sont pas caractérisés par une profonde anisotropie.

Dans notre investigation des propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bandes et la densité d'états des pérovskites cubiques  $\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$ . Nos résultats montrent que ces matériaux ont un caractère métallique.

La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet et utilisant l'approximation du gradient généralisé (FP-LAPW-GGA) s'avère une méthode appropriée et performante pour l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermique des pérovskites cubiques  $\text{EuBRh}_3$  et  $\text{GdBRh}_3$ . Elle nous a permis notamment de prédire certaines propriétés de ces matériaux dont l'étude expérimentale n'a pas encore été effectuée.