

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES ET

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Spécialité : PHYSIQUE

Option : **spectroscopie moléculaire**

Par

***KHODJA Djamila***

Sur le thème

**ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELASTIQUES,  
ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES  
DU COMPOSE FULL HEUSLER  $Ti_2PdAl$**

Soutenu le devant le jury composé de  
22/06/2017

M.kaarour Abdelkrim

Président

M. Boudali Abdelkader

Rapporteur

M. Abada Ahmed

Examineur

Melle.Saadaoui Fatiha

Examinatrice

**Année Universitaire 2016- 2017**

## *\*Remerciements\**

*Au terme de ce travail, je voudrais témoigner toute mes reconnaissances, à mon encadreur Mr. BOUDALI ABDELKADER, pour la qualité de son encadrement. Je le remercie infiniment pour le respect qu'il m'a toujours accordé et pour ses idées qui m'ont beaucoup aidée à progresser. Sa haute compétence, ses qualités humaines, sa patience, ces conseils judicieux ont été pour moi une source inestimable de réconfort et d'encouragement pour mener à terme ce travail.*

*je remerciais Mr **Kaarour Abdelkarim** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Je tiens à remercier Mr. **Abada Ahmed** Pour avoir accepté de participer à ce jury, en sa qualité d'examineur.*

*je souhaite également remercier **Melle Saadaoui Fatiha** pour avoir voulu examiner ce travail.*

*Toutes mes expressions de reconnaissance et de gratitude sont présentées à tous les professeurs et aux cadres administratifs de département de physique l'université de Dr.TAHAR MOULAY de Saida.*

*Finally, j'exprime mes vifs et sincères remerciements à tous mes enseignants qui m'ont encadré durant la promotion 2015/2017 de master.*

*Je tiens a remercier pr.SAADAOUI fatiha ,par.KHALFAOUI friaha pour leur précieux aide .*

## *\*DEDICACES\**

*Je dédie ce modeste travail*

*A la mémoire de mon père*

*A la mère bien aimée*

*A toutes mes sœurs et à tout mes frères*

*A mon cher mari ABDENBI*

*A mes deux filles : Tasnime et Sendouce*

*A mon fils Miloud*

*A ma copine bien aimée AISSANI Assia*

## Table des matières

Remerciements	
Dédicace	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre I : présentation du matériau	3
Références bibliographique	7
<b>Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT</b>	
II.1 Introduction	9
II.2 Equation de Schrödinger	9
II.3 Densité électronique	10
II.4 Densité de paires	11
II.5 Modèle de Thomas-Fermi	11
II.6 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
II.6.1 Premier théorème	13
II.6.2 Second théorème	13
II.7 Approximations utilisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité	14
II.7.1 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham	14
II.7.2 Approximation de la densité locale (LDA)	15
Forme mathématique de quelques potentiels de corrélation	17
II.7.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)	19
Description mathématique de l'échange dans l'approximation du gradient généralisé	19
II.7.4 Au-delà de l'approximation du gradient généralisé, l'échelle de Jacob	20
Références bibliographiques	21
<b>Chapitre III Méthode des ondes planes linéairement augmentées</b>	
III.1- Introduction	22
III .2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	23
III. 3- Principe de la méthode (LAPW).	23
III .3.1- Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$	24
III.3.2- Développement en orbitales locales	24
III.4- La méthode LAPW+LO	25
III.5- La méthode APW+lo	25
III.6- Le principe de la méthode FP-LAPW	26
III. 7- Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$	28
III.8- Le code <i>WIEN2k</i>	29
III.9.1- L'initialisation	30
III .9.2- Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)	30
III .9.3- Détermination des propriétés	30
Références bibliographiques	32
<b>chapitre IV - Résultats &amp; discussions</b>	
IV -Méthode de calculs	33
IV-1-Propriétés structurales	34
IV-2 Propriétés élastiqueS	34
IV-3 Propriétés électroniques et magnétique	35

## Table des matières

---

IV-3 a les structures de bandes	
IV-3 b les densités d'états	
Références bibliographiques	39
Conclusion général	40

### Liste des abréviations

**DFT** :DensityFunctionalTheory.

**H** :Hamiltonien.

**K.S** :Kohn-Sham.

**Tn** : L'énergie cinétique des noyaux.

**Vn-n** :L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

**Vn-e** :L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

**Ve-e** : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

**Te** :L'énergie cinétique des électrons.

**$\Psi$**  : Fonction d'onde.

**E** : Energie totale.

**HK** :Hohenberg-Kohn.

**LDA** :Local Density Approximation.

**GGA** : Generalized Gradient Approximation.

**GEA** : Gradient Expansion Approximation.

**V<sub>eff</sub>**: Le potentiel effectif.

**FP-LAPW** : Full Potential LinearizedAugmented Plane Waves (method).

**LAPW** :Linearizedaugmented plane wave (method).

**APW** : Ondes planes augmentées (method).

**LMTO** :Linear Muffin-Tin Orbital.

**MT**: Muffin-Tin.

**DOS**:Density Of States.

**RMT**:le rayon de la sphère Muffin-tin.

**Kmax**: le vecteur d'onde réciproque pour les ondes planes.

**Lo**:Orbitales locales.

### Liste des figures

- **Figure I.1.** : a et b : Positions de Ti (0, 0, 0), Ti<sub>2</sub> (1/4, 1/4, 1/4), Pd(1/2, 1/2, 1/2) de Si or X= Ti<sub>2</sub>Pd X=(Al) (3/4, 3/4, 3/4) de CuHg<sub>2</sub>Mn-type L21 structure  
Positions de **b** Ti (1/4, 1/4, 1/4), Pd (0, 0, 0) et X, X= Ti<sub>2</sub>PdX X=(Al) (1/2, 1/2, 1/2) de CuHg<sub>2</sub>Mn-type L21 structure , p 6.
- **Figure II.1.** :Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham , p 15 .
- **Figure III.1** : L'organigramme des programmes du code wien2K , p 31 .
- **Figure IV.1.** : Calculé l'énergie totale par rapport au volume de cellule unitaire pour le composé Heusler Ti<sub>2</sub>PdAl avec la structure du type Hg<sub>2</sub>CuTi à l'état FM et PM , p 36 .
- **Figure IV.2.** : structure de bandes du composé Ti<sub>2</sub>PdAl , p 38 .
- **Figure IV - 3 a-c** : Représente les densités d'états totales et partielles spin-up et spin-down du composé Ti<sub>2</sub>PdAl , p 39-40 .

### Liste des tableaux

- **Tableau IV.1.** :Rayon de Muffin-Tin RMT des éléments constituant  $Ti_2PdAl$ .p 34.
- **Tableau IV.2.** :L'énergie optimisée des composés  $Ti_2PdAl$  dans le type de structure  $CuHg_2Ti$  et le type de structure  $Cu_2MnAl$  , p 34 .
- **Tableau IV.3.** : Propriétés structurales et élastiques de  $Ti_2PdAl$  Full Heusler,p36.
- **Tableau IV.4.** : Total et des moments magnétiques partiels de  $Ti_2NiX$  ( $X = Al$ ) Composés Heusler à l'équilibre , p 40 .

# Introduction générale

---

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

La compréhension des propriétés électroniques et structurales des métaux, alliages et Semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémenté dans le code wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales. On note que cette méthode de calcul n'a pas été encore utilisée pour l'étude de composé  $Ti_2PdAl$ . Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est composé de quatre chapitres. L'organisation des chapitres est comme suit :

Le chapitre I a été consacré pour la présentation du matériau

Le chapitre II, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité.

# **Introduction générale**

---

Dans le troisième chapitre, nous abordons la méthode des ondes planes linéairement augmentés (LAPW).

Dans le chapitre III, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et, magnétiques

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion.

# **Chapitre I**

## **Présentation du matériau**

# Chapitre I Présentation du matériau

---

## Présentation du matériau

Le terme Heusler est nommé d'après un [ingénieur de mine](#) et chimiste allemand [Friedrich Heusler](#), qui a étudié un tel alliage en 1903. Il contient deux proportions [de cuivre](#), une proportion de manganèse et une proportion d'[étain](#), ce qui donne  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$  et possédant les propriétés suivantes. Son magnétisme varie considérablement avec le traitement thermique et la composition. [\[1\]](#) Il a une induction de saturation à température ambiante d'environ 8000 gauss, qui est supérieur à celle du [nickel](#) (environ 6100 gauss), mais plus petite que celle du [fer](#) (environ 21500 gauss). Pour les premières études [\[2-4\]](#) en 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante correspondait à une structure totalement ordonnée de type  $L2_1$ . [\[5\]](#) Celle-ci a un réseau primitif cubique constitué d'atomes de cuivre avec des mailles centrées alternativement par des atomes de [manganèse](#) et d'[aluminium](#). Le paramètre de maille est de 5,95 Å. L'alliage fondu a une température de solidification d'environ 910°C. Lorsqu'il est refroidi au-dessous de cette température, il se transforme à la phase solide désordonnée cubique centrée bêta. Au-dessous de 750°C, un réseau ordonné  $B2$  se forme avec un réseau cubique primitif d'atomes de cuivre, qui est centrée par un sous-réseau désordonné d'atomes de manganèse et d'aluminium. [\[1,6\]](#).

Un refroidissement au-dessous de 610 °C induit d'avantage d'ordre du sous-réseau de manganèse et d'aluminium vers la forme  $L2_1$ . [\[1,7\]](#). Dans les alliages non stœchiométriques, les températures d'ordre diminuent, et la gamme de températures de recuit, où l'alliage ne forme pas de microprécipités, devient plus faible que celle du matériau stœchiométrique. [\[8,9,1\]](#) Oxley a trouvé une valeur de 357 °C pour la [température de Curie](#), au-dessous de laquelle l'alliage est ferromagnétique. [\[10\]](#) La diffraction des neutrons et d'autres techniques ont montré qu'un moment magnétique d'environ 3,7 [magnétons de Bohr](#) réside presque exclusivement sur des atomes de manganèse. [\[1,11\]](#) Comme ces atomes sont séparés de 4,2 angströms, l'interaction d'échange, qui aligne les spins, est probablement indirecte et se fait par l'intermédiaire des électrons de conduction ou les atomes d'[aluminium](#) et de cuivre. [\[10,12\]](#).

Des études par [microscopie électronique](#) ont démontré que les parois d'antiphase thermiques (APBs) se forment pendant le refroidissement à travers les températures d'ordre, puisque les domaines ordonnés nucléés dans différents centres au sein du réseau cristallin et sont souvent en phase où il se rencontrent. [\[1, 6\]](#) Le

## Chapitre I Présentation du matériau

---

domaine antiphase croît lorsque l'alliage est recuit. Il existe deux types de APBs correspondant aux types d'ordre B2 et L2<sub>1</sub>. APBs se forment aussi entre les dislocations si l'alliage est déformé. Aux parois d'antiphase thermiques (APB) les atomes de manganèse sont plus proches que dans la masse de l'alliage et, pour des alliages non stœchiométriques avec un excès de cuivre (par exemple Cu<sub>2,2</sub>MnAl<sub>0,8</sub>), une couche antiferromagnétiques se forme sur chaque APB thermique. [13] Ces couches antiferromagnétiques remplacent complètement la structure normale du domaine magnétique et restent avec les APBs si elles croissent par recuit de l'alliage. Ceci modifie sensiblement les propriétés magnétiques de l'alliage non stœchiométrique par rapport à l'alliage stœchiométrique qui a une structure de domaine normale.

Ce phénomène est probablement lié au fait que le manganèse pur est antiferromagnétique bien qu'il n'est pas claire pourquoi l'effet n'a pas été observé dans l'alliage stœchiométrique. Des effets similaires se produisent à APBs dans l'alliage ferromagnétique MnAl à sa composition stœchiométrique. Un autre alliage Heusler utile est la classe des matériaux connus sous les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme. Ceux-ci sont généralement composés de nickel, de manganèse et de gallium et peuvent changer leur longueur pouvant aller jusqu'à 10% dans un champ magnétique.

L'électronique a connu un développement immense pendant les trois dernières décennies, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique, a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge.

Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs.

C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le

## Chapitre I Présentation du matériau

---

développement de dispositifs spintroniques. Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux.

Une des principales propriétés de ce matériau est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi.

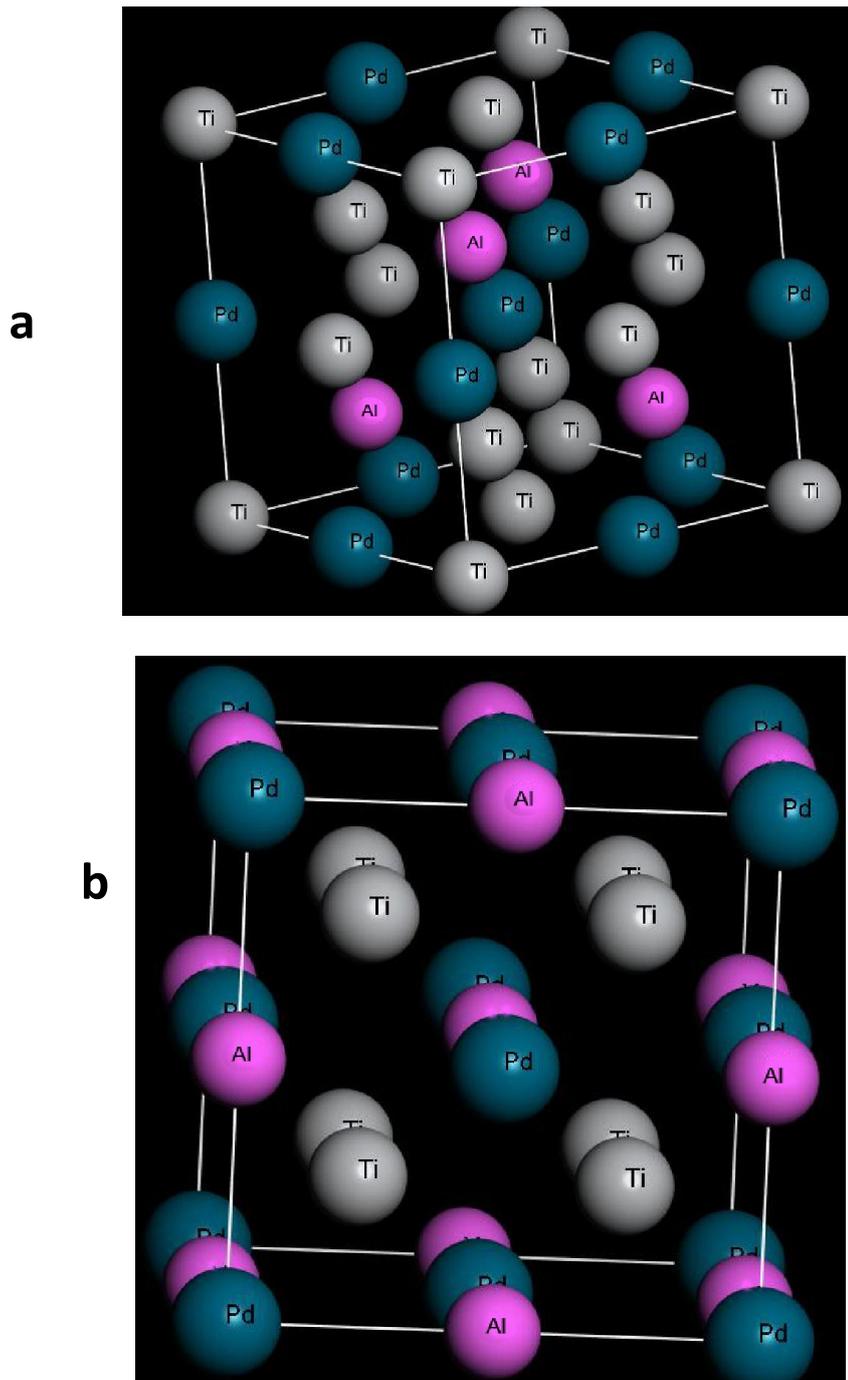
Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement du matériau qui possède cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques.

Une classe prometteuse parmi ce matériau est les alliages Heusler et plus précisément celle des alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques.

Cette classe est de type  $Mn_2YZ$ , où  $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$ , et  $Z$  représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique [14-17].

Ce matériau est beaucoup plus souhaitable que l'autre classe des Parmi les alliages Heusler de type  $Mn_2YZ$ , nous avons  $Mn_2VAl$  qui fut le premier à être proposé comme un semi-métal ferrimagnétique (HMF) et a été étudié en détail expérimentalement et théoriquement [18].

Plus tard, les structures de bandes ont été étudiées dans la série d'alliages de type  $Mn_2VZ$  ( $Z = Al, Ga, In, Si, Ge, et Sn$ ) [19]. Dans ce travail, nous nous intéressons aux alliages  $Ti_2PdX$  ( $X=Al$ ) qui ne sont pas encore synthétisés l'étude par simulation Ab-initio, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), de la classe des alliages d'Heusler  $Ti_2PdX$  ( $X=Al$ ) où nous proposons d'examiner les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.



**Figure I.1.** :a et b: a) Positions de Ti (0, 0, 0), Ti<sub>2</sub> (1/4, 1/4, 1/4), Pd(1/2, 1/2, 1/2) de Si or X= Ti<sub>2</sub>PdX X=(Al) (3/4, 3/4, 3/4) de CuHg<sub>2</sub>Mn-type L21 structure Positions de  
**b)** Ti (1/4, 1/4, 1/4), Pd (0, 0, 0) et X , X= Ti<sub>2</sub>PdX X=(Al) (1/2,1/2, 1/2) de CuHg<sub>2</sub>Mn-type L21 structure

# Chapitre I Présentation du matériau

---

## Références bibliographiques

- [1] Heusler F. "Übermagnetische Manganlegierungen". Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (in German). **12**: 219. (1903).
- [2] Bouchard M. "Electron metallography and magnetic properties Cu-Mn-Al heusler alloys". Ph.D. Thesis, Imperial College London. (1970).
- [3] Knowlton A.A.; Clifford O.C. "The Heusler alloys". Trans. Faraday Soc. **8**: 195–206. (1912).
- [4] Bozorth, Richard M. Ferromagnetism. Wiley-VCH. p. 201. (1993).
- [5] Bradley A.J.; Rogers J.W. "The Crystal Structure of the Heusler Alloys". Proc. Roy. Soc. **A144** (852): 340–359. (1934).
- [6] Nesterenko Y.H.G.; Osipenko I.A.; Firstov S.A. Fiz. Metal. Metalloved. (in Russian). **27**: 135. (1969). Missing or empty.
- [7] Ohoyama T.; Webster P.J.; Williams K.C. "The ordering temperature of Cu<sub>2</sub>MnAl". J. Phys. D. **1** (7): 951 (1968).
- [8] West D.R.F.; Lloyd Thomas D. "The constitution of copper rich alloys of the copper-manganese-aluminum system". Journal of Industrial Metals. **85**: 97. (1956).
- [9] Johnston G.B.; Hall E.O. "Studies on the Heusler alloys—I. Cu<sub>2</sub>MnAl and associated structures". J. Phys. Chem. Solids. **29** (2): 193, 201 (1968).
- [10] Oxley D.P.; Tebble R.S.; Williams K.C. "Heusler Alloys". J. Appl. Phys. **34** (4): 1362. (1963).
- [11] Endo K.; Ohoyama T.; Kimura R. "On the Magnetic Moment of Mn in Aluminum Heusler Alloy". J. Phys. Soc. Japan. **19** (8): 1494–1495. (1964).
- [12] Geldart D.J.W.; Ganguly P. "Hyperfine Fields and Curie Temperatures of the Heusler Alloys Cu<sub>2</sub>MnAl, Cu<sub>2</sub>MnIn, and Cu<sub>2</sub>MnSn". Physical Review. **B1** (7): 3101. (1970).
- [13] Lapworth A.J.; Jakubovics J. P. "Effect of antiphase boundaries on the magnetic properties of Cu-Mn-Al Heusler alloys". Phil. Mag. **29** (2): 253. . (1974).
- [14] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.
- [15] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn. Mater. 320 (2008) 421.
- [16] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condens Matter. 18 (2006) 6171.
- [17] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H.

## Chapitre I Présentation du matériau

---

B. Xu, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083908.

[18] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, J. Phys. Soc. Jap. 53 (1984) 2718.

[19] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 2905.

**Chapitre II**  
**Théorie de la**  
**fonctionnelle de la densité**

# Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

## Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1,2]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [3].

Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité électronique est fonction de trois variables seulement; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les effets de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme, par exemple, l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter Kohn (1923- ) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour «son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité»[3].

## 11.2 Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [41], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit:

$$H\psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 - \sum_{i,i} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi \quad (\text{II-1})$$

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

Où  $H$  est l'hamiltonien moléculaire et  $\Psi$  la fonction d'onde. Les deux premiers termes de L'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des  $N$  électrons (indexés  $i$ ) Et des  $A$  noyaux atomiques (indexés  $I$ ). Les trois autres termes représentent les différents Potentiels d'interaction : électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger [5]. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux peut être considéré comme une constante (que l'on notera  $E_{II}$ ). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors

$$H\psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \psi = E\psi \quad (\text{II-2})$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par  $T$ , le potentiel externe ressenti par les électrons par  $V_{ext}$  et le potentiel d'interaction électron-électron par  $U$ . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée :

$$H\psi = [T + V_{ext} + U]\psi = E\psi \quad (\text{II-3})$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater; c'est le cas de la méthode Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant la densité électronique comme quantité de base pour la description du système.

### 11.3 Densité électronique

La probabilité de trouver un électron, parmi les  $N$  électrons du système, dans un élément de volume  $dr$  centré sur la position  $F$  s'exprime comme

$$n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-4})$$

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

---

Où  $n(r)$  est la densité de probabilité électronique au point  $r$ , définie comme:

$$n(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II-5})$$

densité de probabilité possède notamment deux propriétés importantes:

$$n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II-6})$$

### 11.4 Densité de paires

La densité de paires est la probabilité de trouver simultanément deux des  $N$  électrons du système dans les éléments de volume  $dr$  et  $dr'$ ; elle est notée  $P_2(r, r')$

$$P_2(\vec{r}, \vec{r}') dr dr' = N(N-1) \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II-8})$$

### 11.5 Modèle de Thomas-Fermi

La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique d'approximation de la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée est le postulat que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque élément de volume  $h^3$ . Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique  $d^3r$  il est possible de remplir une sphère d'impulsion jusqu'à l'impulsion de Fermi  $p_f$ :

$$\left(\frac{4}{3}\right) \pi p_f^3(r) \quad (\text{II-9})$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne:

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (\text{II-10})$$

La résolution de cette équation en  $p_f$  et la substitution de  $p_f$  dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(r) d^3r \text{ (II-11)}$$

De cette manière, il a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent elles aussi être exprimées en fonction de la densité électronique

$$E_{tf}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(r) d^3r + \int V_{ext}(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' \text{ (II-12)}$$

Bien que cela soit une première étape importante, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle énergie d'échange fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930 [6]. Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl Von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité électronique dans l'expression de la fonctionnelle énergie cinétique [7]

$$T_w[n] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{8m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} dr \text{ (II-13)}$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'état des éléments chimiques [8] mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire [9].

### 11.6 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [10].

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

### 11.6.1 Premier théorème

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ , le potentiel  $V_{\text{ext}}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $n_0(r)$  du système dans son état fondamental.

### 11.6.2 Second théorème

Il existe une fonctionnelle universelle,  $E[n]$ , exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique,  $n(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ . L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité électronique  $n(r)$  qui lui est associée correspond à la densité électronique exacte  $n_0(r)$  de l'état fondamental.

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn et Lu Sham ont proposé, en 1965, un processus qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn:

$$E_{HK}[n] = F[n] + \int V(r)n(r)dr \quad (\text{II-14})$$

Par l'expression suivante:

$$E_s[n] = T_s[n] + V_s \quad (\text{II-15})$$

Où  $T_s[n]$  est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et  $V_s[n]$  est le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique  $n_s(r)$  est strictement égale à la densité électronique apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe  $V_s[n]$  est défini comme:

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (\text{II-16})$$

Où est le potentiel externe ressenti par les électrons,  $U$  est le potentiel d'interaction électron-électron et  $(T - T_s)$  est la correction à l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono électronique et écrire les équations de Kohn-Sham mono électroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-17})$$

La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales  $\phi_i$  (F) qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine:

$$n(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-18})$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée

$$V_s = V + \int \frac{n_s(r)n_s(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}[n_s(\vec{r})] \quad (\text{II-19})$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux. Le deuxième terme exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (et est également appelé *potentiel Hartree*). Le dernier terme est le *potentiel d'échange-corrélation* qui contient, outre l'échange et la corrélation électroniques, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange-corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation (II-19), le potentiel d'échange-corrélation dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'onde des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité électronique, etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit *self-consistent field* (ou *méthode du champ auto-cohérent*) en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle la densité électronique, le potentiel et les fonctions d'onde jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

### 11.7 Approximations utilisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

#### 11. 7.1 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

Le processus de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham:

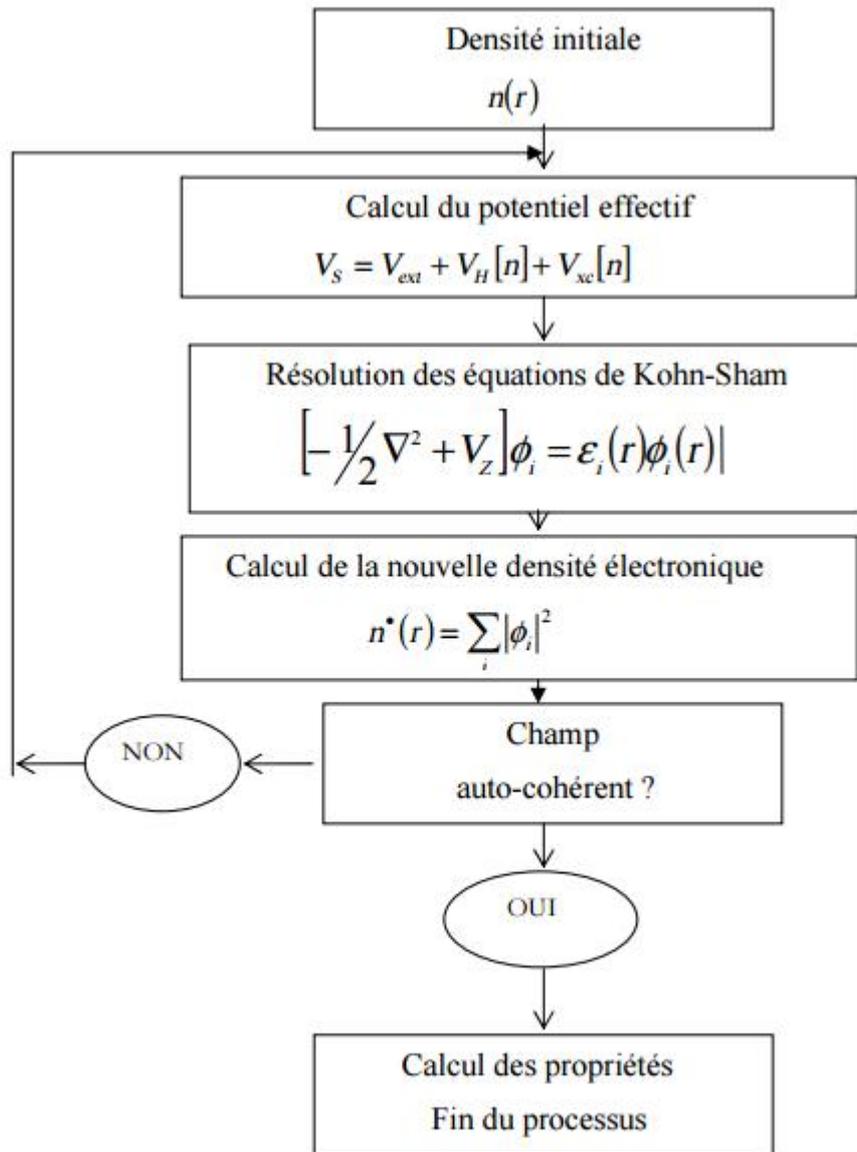
$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xe} \right] \phi_i = E_i \phi_i \quad (\text{II-20})$$

Celles-ci doivent être résolues numériquement selon un processus itératif (figure

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

---

II-1). Pour cela, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi deux types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT [11]. Dans le premier type d'approximations, celles-ci sont purement conceptuelles et concernent l'interprétation à donner aux valeurs propres  $E_i$  obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'approximations mais plutôt de réflexions sur la signification physique des valeurs propres. Le second type d'approximations est d'ordre *technique* et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de base et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs.



**Figure II-1** : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

Comme décrit plus haut, la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mise à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité électronique du système de  $N$  électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction de l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent: *l'approximation de la densité locale* (LDA) et *l'approximation du gradient généralisé* (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

---

### 11.7.2 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme suit

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[n] d\vec{r} \quad (\text{II-21})$$

où  $\mathcal{E}_{xc}[n]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. La fonction  $\mathcal{E}_{xc}[n]$  peut être décomposée en une contribution d'échange,  $\mathcal{E}_x[n]$ , et une autre de corrélation,  $\mathcal{E}_c[n]$

$$\mathcal{E}_{xc}[n] = \mathcal{E}_x[n] + \mathcal{E}_c[n] \quad (\text{II-22})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (\text{II-23})$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus précise en prenant compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle ; on parle alors d'approximation LSDA (pour spin density approximation). Cette approche fut

Initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [12] et permet de résoudre certains problèmes liés à l'approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme

$$-2^{\frac{1}{3}} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n_{\alpha}(\vec{r})^{\frac{4}{3}} n_{\beta}(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (\text{II-23})$$

où  $n_{\alpha}$  et  $n_{\beta}$  expriment les spins up et down.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs Monte Carlo quantique de D.M. Ceperley [13] et de D.M. Ceperley et B.J. Alder [14] et dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation dont celles de Perdew-Zunger [151 et Volko-Wilkes-Nusair [161.

### Forme mathématique de quelques potentiels de corrélation

«L'approximation LSDA est ainsi une approximation des premiers principes, dans le sens où ses paramètres ne sont pas interpolés empiriquement à partir de résultats calculés ou expérimentaux autres que ceux pour lesquels sa forme est exacte. » J. Perdew et al. [17].

Dans l'approximation LDA (ou LSDA), le potentiel de corrélation est défini par:

$$-2^{\frac{1}{3}} \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n_{\alpha}(\vec{r})^{\frac{4}{3}} n_{\beta}(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (\text{II-24})$$

où  $\varepsilon_c(r_s)$  est l'énergie de corrélation et  $r_s$  est un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité électronique  $n$

$$V_c(r_c) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} \quad (\text{II-25})$$

La forme décrite par Hedin-Lundqvist est donnée par:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \quad (\text{II-26})$$

$$\varepsilon_c(r_s)^{HL} = -\frac{ce^2}{2} \left[ (1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-27})$$

Où  $A=21, C=0.045$  et

$$x = r_s/A \quad (\text{II-28})$$

Dans la méthode de Hartree-Fock en chimie quantique, la fonction d'onde antisymétrique est approximée par un seul déterminant de Slater. Les fonctions d'onde exactes, cependant, ne peuvent généralement pas être exprimées comme des déterminants

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

---

simples. L'approximation d'un déterminant simple ne prend pas en compte la corrélation de Coulomb, ce qui conduit à une énergie électronique totale différente de la solution exacte de l'équation de Schrödinger non relativiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Par conséquent, la limite Hartree-Fock est toujours supérieure à cette énergie exacte. La différence est appelée *énergie de corrélation*, terme dû à Lôwdin. Une certaine partie de la corrélation électronique est déjà considérée dans l'approximation Hartree-Fock, plus précisément dans le terme d'échange électronique décrivant la corrélation entre électrons avec des spins parallèles. La corrélation de base empêche deux électrons à spin parallèle de se trouver au même point de l'espace (selon le principe d'exclusion de Pauli) et est parfois appelée *corrélation de Fermi*. La corrélation de Coulomb, d'autre part, décrit la corrélation entre les positions spatiales des électrons de spin opposé en raison de la répulsion de Coulomb. Il y a aussi une corrélation liée à la symétrie globale ou au spin total du système considéré. En termes simples, les orbitales moléculaires de la méthode Hartree-Fock sont optimisées en évaluant, dans chaque orbitale moléculaire, l'énergie d'un électron se déplaçant dans le champ moyen généré par les autres électrons, plutôt qu'en incluant la répulsion instantanée entre électrons

$$V_c(r_s)^{HL} = -\frac{ce^2}{2} \log \left[ 1 + \frac{1}{x} \right] \quad (\text{II-29})$$

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA

permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer

l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation, ce qui permet, *in fine*, d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation.

### 11.7.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées *méthodes non locales*, ont

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité électronique en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme:

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r \quad (\text{II-30})$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux procédures différentes. L'une est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notées B (Becke) [18], PW (Perdew-Wang) ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang) [19]. La seconde procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [18], P (Perdew) ou PBE (Perdew-Burke-Emzerhof) [20] sont construites de cette manière.

### Description mathématique de l'échange dans l'approximation du gradient généralisé

Dans l'approximation GGA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme

$$E_x^{GGA}[n](r) \epsilon_x^{hom}[n(r)] f(\zeta) d^3r \quad (\text{II-31})$$

Où  $\epsilon_x^{hom}$  est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons et  $f(\zeta)$  un facteur d'amélioration (en anglais : enhancement factor) avec (une variable sans dimension):

$$\zeta = \frac{|\nabla n|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 n^{5/3}} \quad (\text{II-32})$$

#### 11.7.4 Au-delà de l'approximation du gradient généralisé, l'échelle de Jacob

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

---

rapport à une approche locale. Cependant, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années **1990**, de nouvelles fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par les méthodes GGA. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde de la densité électronique). Ces fonctionnelles permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. On peut citer comme exemple de fonctionnelle m-GGA, la fonctionnelle de corrélation *B95* développée par Becke [21]. Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'échange et la corrélation obtenus par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. Les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de *fonctionnelles hybrides*; on parle alors de *fonctionnelles H-GGA (hybrid-GGA functional)*. La détermination du pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement faite de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride B3LYP représentait ainsi 80% d'utilisation sur la période 1990-2006. Les fonctionnelles HM-GGA (*Hybrid-Meta GGA functional*) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnels hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelles m-GGA au lieu de fonctionnelles GGA.

Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que le laplacien de la densité électronique de l'énergie cinétique. C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1 B95.

## Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité

---

### Références bibliographiques

- [20] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [21] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [22] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1 133 (1965).
- [23] E. Schridinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [24] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927).
- [25] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376 (1930).
- [26] C.F. von Weizsacker, Z. Phys. 96, 431 (1935).
- [27] R.P. Feynman, N. Metropolis, and E. Teller, Phys. Rev. 75, 1561 (1949).
- [28] E. Teller, Rev. Mod. Phys. 34, 627 (1962).
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [30] K. Capelle, Braz. J. Phys. 36 (4A), 1318 (2006).
- [31] C. Siater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [32] D.M. Ceperley, Phys. Rev. B 18, 3126 (1978).
- [33] D.M. Ceperley and B.J. Aider, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [34] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [35] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [36] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B 54, 16533 (1996).
- [37] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [38] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [39] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [40] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 104, 1040 (1996).

# **Chapitre III**

## **Méthode des ondes planes linéairement augmentées**

### III .1 –Introduction

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

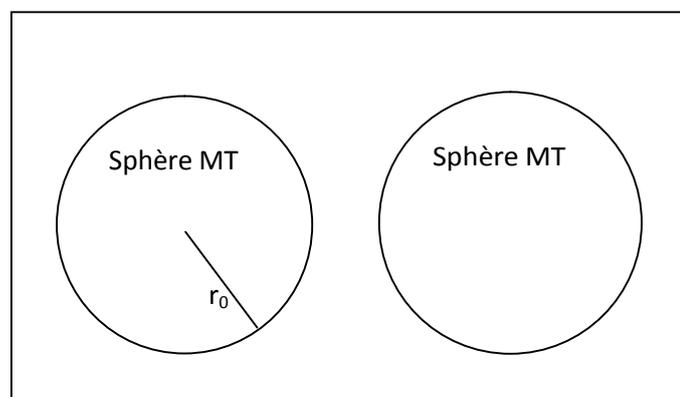
La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater.

la méthode (LAPW) est une procédure destinée à résoudre les équations de Khon-Sham, pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons d'un cristal donné. Ceci est effectué en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisé, en divisant la cellule unité (Figure III-1 ) en:

- Sphères atomiques non chevauchées centres (1) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode (APW).

Pour la détermination des fonctions de base, l'approximation Muffin-Tin est aussi utilisé; son potentiel est suppose avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (I),

mais constant à l'extérieur (II).



**Figure III-1** :Répartition de la maille unitaire en sphères MT ( $R_\alpha$ ) et en région interstitielle

### III .2 La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Les ondes planes ne sont pas localisées comme le sont les électrons dans un solide en particulier s'ils sont proches des noyaux.

. En 1937, *Slater* expose la méthode (APW) (Augmented Plane Wave) dans son article [2]. Selon cette approximation, au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques MT de rayon  $R_\alpha$  [ $U(\vec{r})=U(|\vec{r}|)$ ], et assumé constant à l'extérieur [ $U(\vec{r})=U_0$ ]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que  $U_0$  soit nulle [ $U_0=0$ ]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II}.1)$$

Avec  $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

### III .3 - Principe de la méthode des ondes planes linéairement augmentées :

Plusieurs modifications ont été proposées, dans les quelles les fonctions radiales multiples sont choisies pour avoir la même dérivée logarithmique. Ces derniers sont adaptés aux ondes planes avec la condition que la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Cette approche, qui a de fortes similarités à la méthode (LAPW), permet la détermination de toutes les bandes d'énergie avec une diagonalisation unique.

Koelling [3]. A proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales sont utilisées et ont une valeur nulle sur la limite de la sphère. Ces fonctions, qui sont obtenues à l'aide de la résolution de l'équation radiale sujette à ces conditions aux limites, sont adaptées aux ondes planes pour obtenir la continuité des fonctions de base et leurs premières dérivées. *Anderson* en 1975 [4]. a étendu le travail fait par Koelling et Arbman [5], en proposant une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont

continues par adaptation de la fonction radiale, et sa dérivée avec la fixation du paramètre  $E_1$ . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode (APW) en fournissant ainsi une méthode de structures de bandes flexible et exacte. C'est ce qu'on appelle la méthode (LAPW).

Ainsi, la méthode (LAPW) a été désignée à conduire la contribution de l'électron de valence à l'énergie totale. Ces énergies de valence contiennent les contributions valence-valence, coeur-valence et les contributions coeur-coeur.

La puissance et l'exactitude de cette méthode a été largement démontré à travers des séries de calculs de surface adsorbés, et des structures électroniques faites par plusieurs auteurs (*Hamman 06, Blaha 07, Mattheiss[08]* et *Winner 09*). Et qui ont pu provoquer que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures électroniques.

### III.3.1- Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_1$ ):

Les fonctions  $U_1$  et  $\hat{U}_1$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère muffin-tin. 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-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode (APW), alors que le non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_1$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_1$ .

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  $E_1$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_1$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même  $l$ .

### III.3.2- Développement en orbitales locales:

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_1$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de

choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_1$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [10,11] et les métaux de transition [12,13]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### III.4 - La méthode LAPW+LO:

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes

avec une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [14] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode (LAPW+LO):

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_1(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_a \quad \text{(III.2)}$$

Où, les coefficients  $C_l$ , sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$ , et  $B_{lm}$ , définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### III.5 - La méthode APW+lo:

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted* et al [15] nommée la méthode (APW+lo). Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode

## Chapitre III La méthode des ondes planes linéairement augmentées

(APW). Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO).

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées (APW), avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (b) différentes de celle de la méthode (LAPW+LO), définies par:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

Dans un calcul, une base mixte (LAPW) et (APW+lo) peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états  $3d$  des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base (APW+lo) et le reste avec une base (LAPW) [16].

### III .6- Le principe de la méthode FP-LAPW:

### Chapitre III La méthode des ondes planes linéairement augmentées

Dans la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW) [17], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$ ,  $Y_l(r)$  et leur dérivées  $(J_l(r)Y_l(r))$  par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $U_l(r)Y_l(r)$  doit satisfaire la condition :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $Y_l$  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 (LAPWs) de la méthode FP-LAPW:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{III.7})$$

représente l'erreur quadratique énergétique.

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

$E_1)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_1)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions (LAPWs) forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_1$ , 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  $U_1$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}$ , 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 FP-LAPW.

*Takeda* et *Kubler* [18] 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  $E_{1l}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{1l}$  proche de  $E_2$ , 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* [19] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### III .7 - 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

$$\phi(k_n) = \Omega^{\frac{-1}{2}} e^{ik_n r} \quad (\text{III. 8})$$

Avec  $k = k + K$  et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions

sphériques dans les sphères Muffin-Tin.

$$\phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_t) + B_{lm} U_l(E_l) Y_{lm}(r)] \quad (\text{III. 9})$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $k$  le vecteur d'onde,  $K$  un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard,

dans laquelle l'énergie  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère Muffin-Tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de *Rayleigh*.

$$\phi(k_n, R) = 4\pi\Omega^{\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) R_{lm}^* Y_{lm}(R) \quad (\text{III.10})$$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW permet d'éliminer le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW. Et on obtient:

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{III.11})$$

$$a_l(k_n) = \dot{U}'_{lj}(n) - \dot{U}'_{jl}(n) \quad (\text{III.12})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{III.13})$$

$$b_l(k_n) = U'_{jl}(n) - U'_{lj}(n) \quad (\text{III.14})$$

### II. 8- Le code WIEN2k:

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code *WIEN2k*, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs 20. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures 21, les minéraux [22], les surfaces des métaux de transition 23, les oxydes non ferromagnétiques 24. Les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [25].

Il existe plusieurs versions du code WIEN2k dont le WIEN97 [26], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [27]. L'organigramme de celui ci est représenté schématiquement dans la figure (III -2). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2k sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

### II.8 .1- L'initialisation:

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

**NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels

**KGEN**: il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

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

### II.8 .2- Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant):

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

**LAPWO**: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

**LAPW 1**: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE**: il calcule les états et les densités de coeur.

**MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de coeur).

### II.8 .3- Détermination des propriétés:

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées

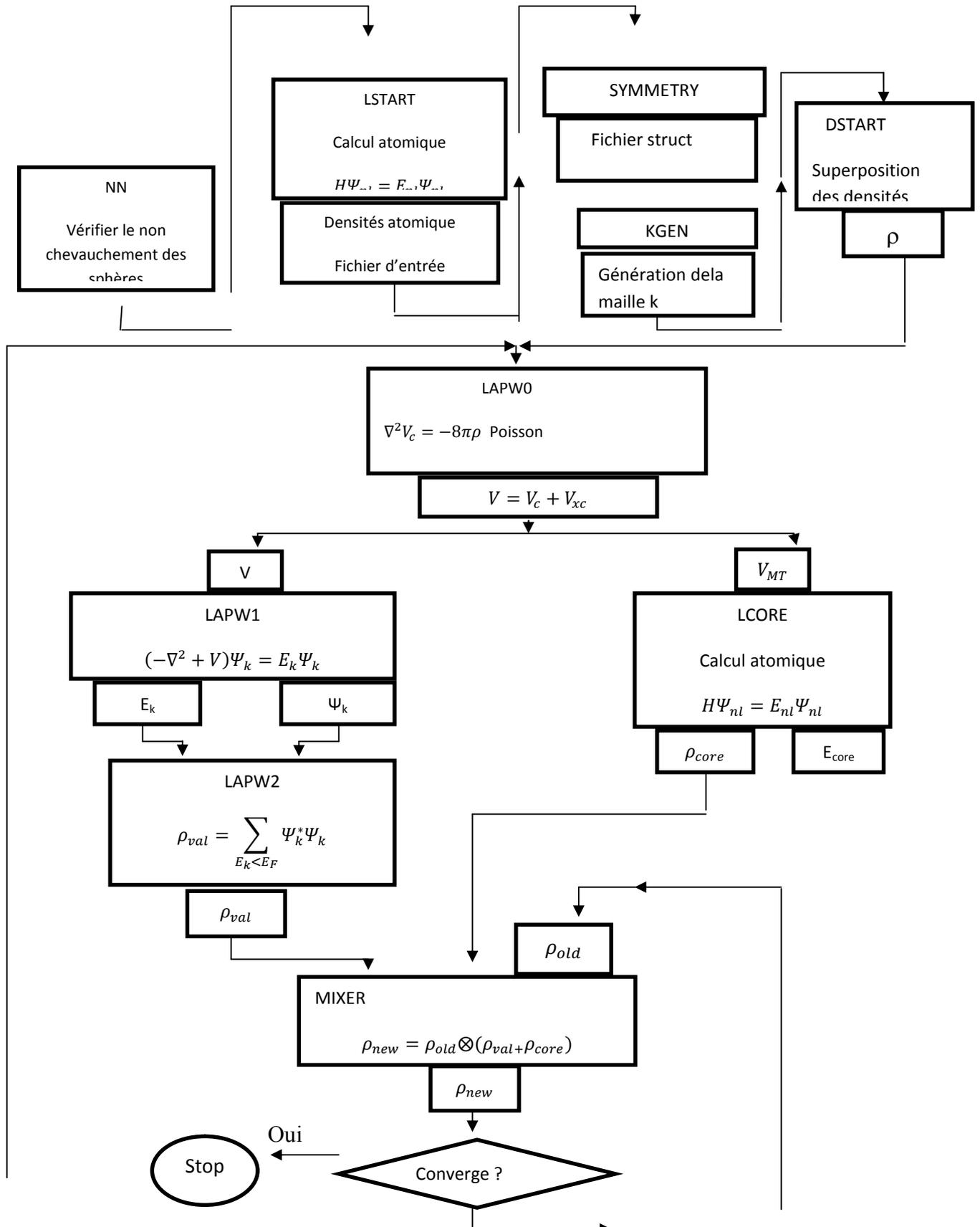


Figure III-1 : L'organigramme des programmes du code wien2K

### Références bibliographiques

- [1] -O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] -J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] -D.D.Koelling, Phys. Rev. 88, 1049, 1969
- [4] -O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [5] -D.D.Koelling, and G.O.Abrman, J.Phys.F 5, 2041, 1975.
- [6] -D.RJ-Iamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662, 1979.
- [7] -P.Blaha, K.Schwarz, P.Sorantain and S.B.Trickey, Comp. Phys. Commun. 59, 399, 1990.
- [8] -L.F.Mattheiss and D.F.Hamann, Phys. Rev. B 33, 823, 1986.
- [9] -E.Wimmer, H. Krakauer M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864,198 1.
- [10] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [11] -S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [12] -D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [13] -D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [14] -D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [15] -E. Sjøsted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [16] -G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjøsted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64,195 134 (2001).
- [17] -D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [18] -T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979)
- [19] -D. Singh, Planes waves, pseudopotentials and the LAPW method (1994).
- [20] -P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University.
- [21] -K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B, 42, 2051 (1990).
- [22] -B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist, 81, 545 (1996).
- [23] -B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 74, 1387 (1995).
- [24] -X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. SchRgl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 81, 1038 (1998).
- [25] -P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett., 75, 3545 (1995).
- [26] -P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [27] -P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz,

## **Chapitre III La méthode des ondes planes linéairement augmentées**

---

WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001)

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussions**

#### IV- Methode de calculs

Nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques par le premiers principe de la mécanique quantique, du full Heusler  $\text{Ti}_2\text{PdAl}$ . Les propriétés ont été calculées avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) [1]implémentée dans le code wien2k[2], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3,4], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA 2008) [5].

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff  $\ell_{max} = 12$  et en série de Fourier dans la région inertielle avec une coupure  $R_{mt} * K_{max} = 8$  ( ou  $R_{mt}$  est le rayon de la sphère Muffin-tin,  $K_{max}$  est le vecteur d'onde réciproque pour les ondes planes. Dans les calculs ab-initio la structure cristalline est très nécessaire pour calculer les propriétés physiques. La plus part des composés full heusler  $X_2YZ$  se cristallisent dans la phase cubique de groupe spatial N°225 FM-3M ou N°216 F-43m, les positions atomiques sont données avec les figures 1 a et b.

Pour les calculs des propriétés structurales nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin une grille [14x14x14] avec 120 points spéciaux Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de  $10^{-4}$  Ry. Nous avons utilisé des sphères muffin-tin différentes suivant les éléments du composé étudié. Les rayons muffin-tin  $R_{MT}$  des éléments constitutifs du matériau étudié sont reportés dans le tableau 1. Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques.

Pour les calculs électroniques et magnétiques du Heusler cubique  $\text{Ti}_2\text{PdAl}$ , suivant les directions de haute symétrie nous avons utilisé une grille [14x14x14] avec 120 points spéciaux, correspondant à 3000 points  $k$  dans la première zone de Brillouin. Les rayons muffin-tin  $R_{MT}$  choisis sont ceux donnés dans le tableau 1. En ce qui concerne les propriétés électroniques, la sous-estimation de la largeur du gap reste importante [6], de 30 à 50% généralement. Cette sous-estimation du gap est un artefact bien connu [7] qui n'affecte pas la validité des résultats des calculs des propriétés électroniques. Elle est due au fait que le

potentiel d'échange et de corrélation exact qui, du reste, est inconnu a une discontinuité quand le système passe de  $N$  à  $N \pm 1$  particules [8, 9] car la DFT n'a pas l'équivalent du théorème de Koopmans de la méthode Hartree-Fock pour calculer  $E(N) - E(N \pm 1)$  où  $E$  est l'énergie totale du système [10].

Les fonctionnelles hybrides (B3LYP, B3PW, ...), basées en partie sur un potentiel d'échange exact de type Hartree-Fock, présentent également cette discontinuité. Toutefois, comparés aux gaps calculés à l'aide de la LDA ou de la GGA, les gaps calculés avec les fonctionnelles hybrides sont généralement plus proches des gaps expérimentaux. La sous-estimation du gap se traduit en fait par un déplacement en bloc des états de conduction vers les états occupés. Certains auteurs y remédient en utilisant un *opérateur ciseaux* ; ceci revient à déplacer, vers les énergies supérieures, les états de conduction calculés d'une quantité égale à la différence entre le gap expérimental et le gap calculé. Pour notre part, nous avons préféré présenter nos résultats tels qu'ils ont été obtenus. Compte tenu du recouvrement important entre les états de semi-cœur et les états de valence, les états de semi-cœur ont été inclus explicitement dans les calculs.

Material	Ti <sub>2</sub> PdAl
$R_{MT}$ (Å)	Ti 1: 2.31
	Ti2 : 2.31
	Pd : 2.46
	Al : 2.20

. **Table 1:** Rayon de Muffin-Tin RMT des éléments constituant Ti<sub>2</sub>PdAl

Ti <sub>2</sub> PdAl	L'énergie totale $E_0$ (Ry)
Phase N° 225 Fm-3m	-13985.507518
Phase N° 216 Fm-3m	-13985.536274

le **tableau 2** représente la différence entre l'énergie totale de la phase magnétique N° 225 Fm-3m Cu<sub>2</sub>MnAl structure -type et la phase magnétique N° 216 Fm-3m CuHg<sub>2</sub>Ti structure-

type, de ces résultats on peut déduire que l'énergie de la phase N°216 est inférieure que celle de N°225, donc la phase stable est celle de N°216

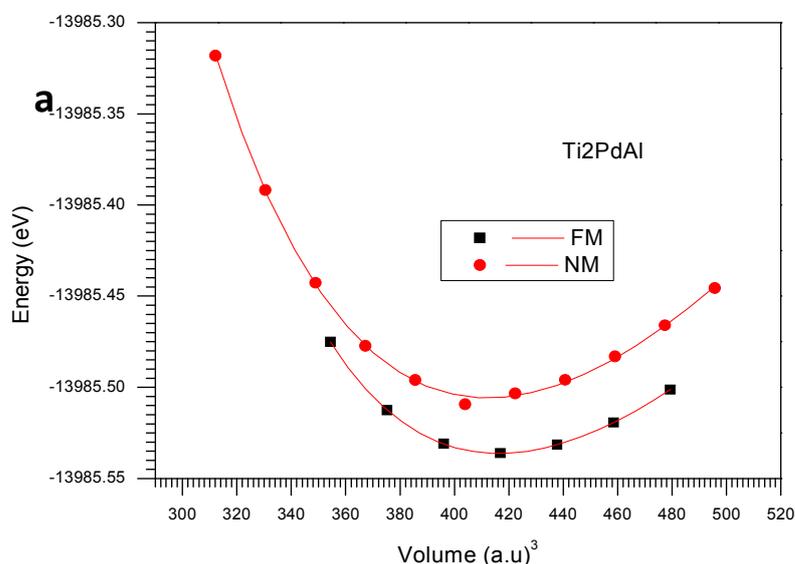
### IV-1-Propriétés structurales

L'alliage Heusler  $X_2YZ$  a deux structures: La structure  $CuHg_2Ti$  structure- type figure (1-a) et la structure  $Cu_2MnAl$  structure -type **figure (1- b)**. Nos calculs porteront sur la structure la plus stable de notre composé. Pour ce faire, nous sommes amenés à effectuer des optimisations géométriques de la phase (FM) et la phase non magnétique(NM) pour  $Ti_2PdAl$  du composé de la structure  $Hg_2CuTi$  structure-type. D'après la figure (1) nous déduisons que la FM est la plus stable. Les résultats de la phase FM sont résumés dans le **tableau(2)**. Le paramètre de maille du réseau à l'équilibre  $a$  (Å), le module de compressibilité  $B_0$  (Gpa), et sa dérivé par rapport à la pression  $B_0'$  sont déterminées après ajustement de l'énergie totale  $E$  en fonction du volume. Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction volume. Les paramètres cités ci-dessus sont déterminés après ajustement de l'équation d'état de Murnaghan [11].

### IV-2 Propriétés élastiques

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. Pour la constante élastique  $C_{44}$ , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé. L'anisotropie élastique d'un cristal est important de comprendre, car il fournit des informations sur la formation éventuelle de microfissures ou d'autres défauts de structure qui se produisent pendant la croissance cristalline. Le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubiques est donné dans [12]. Pour un matériau avec isotropie élastique parfait,  $A = 1$  [12]. La différence  $A - 1$ , que ce soit positif ou négatif, est une mesure du degré d'anisotropie élastique du matériau. Les résultats des calculs pour les propriétés structurales et élastiques sont résumés dans le tableau(3) et devrait fournir de bonnes prédictions des propriétés structurales et élastiques en l'absence de données théoriques et expérimentales. Les résultats obtenus avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec le potentiel total (FP-LAPW), qui est une méthode appropriée et efficace pour l'étude des propriétés structurales et élastiques. Pour vérifier les

résultats du calcul des constantes élastiques et module de compression, nous vérifions les conditions de la stabilité mécanique pour des cristaux cubiques:  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ,  $C_{12} < B < C_{11}$  [12].



**Figure 1:** l'énergie totale par rapport au volume de cellule unitaire pour le composé Heusler Ti<sub>2</sub>PdAl avec la structure du type Hg<sub>2</sub>CuTi à l'état FM et PM.

Composés	Nos calculs FM	Autres calculs(theorique)
<b>Ti<sub>2</sub>PdAl</b>		
a (Å)	6.2519	6.349[13].
B <sub>0</sub> (GPa)	140.4613	128.154 [13].
B' <sub>0</sub>	4.9116	3.950 [13].
C <sub>11</sub> (GPa)	168.34255	
C <sub>12</sub> (GPa)	57.70325	
C <sub>44</sub> (GPa)	129.00050	
$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}}$	1.875	

**Tableau 3:** Propriétés structurales et élastiques de Ti<sub>2</sub>PdAl Full Heusler B<sub>0</sub> Une constante de réseau module en vrac B'<sub>0</sub> module de dérive de la dérive de pression C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> et C<sub>44</sub>: constantes élastiques; A: facteur d'anisotropie élastique

### IV-3 Propriétés électroniques et magnétique

Les structures de bandes du composé  $Ti_2PdAl$  spin-up et spin-down sont présentées dans **les figures (2a–2b)**. La structure de bandes spin-up, leurs bandes de valence (BV), et bandes de conduction (BC) se chevauchent (à savoir, se croisent) au niveau de Fermi, qui indique que l'alliage a un comportement métallique, cependant, La structures de bandes spin-dn possède une bande interdite (gap) entre la bande de valence et la bande de conduction proche au niveau de Fermi, ont un comportement semi-conducteur.

La largeur du gap peut être calculée à partir de l'énergie du point de la bande (BV), la plus élevée occupée  $\Gamma$  et le point le plus bas de la bande de conduction (BC) située sur X de la structure de bandes spin-down. D'après ces résultats cités se dessus le composé  $Ti_2PdAl$  est demi-métallique. **Les figures 3a-3c** représentent les densités d'états totales et partielles spin-up et spin-down du composé  $Ti_2PdAl$  à l'équilibre. Le moment magnétique total calculé pour  $Ti_2PdAl$  est  $3.00\mu_B$ , ce qui est confirme la règle Slater-Pauling  $M_t = Z_t - 24$  et avec les moments magnétiques atomiques de Ti (1), Ti (2), Pd, Al (voir le tableau4). Il est clair que le groupe spin up majoritaire est métallique figure 1a, alors que le spin groupe minoritaire présente une densité nulle à la fin BV et le début de BC cette bande interdite donne au composé le caractère de semi-conducteur autour du niveau de Fermi. Dans la bande minoritaire-spin, la bande de valence maximale est inférieure au niveau de Fermi et la bande de conduction est au-dessus du niveau de Fermi. L'écart d'énergie pour les électrons de spin-down autour du niveau de Fermi est de  $0,45$  eV pour  $Ti_2PdAl$ , avec un gap indirect  $\Gamma \rightarrow X$ . et une polarisation de 100%, ce qui entraîne un comportement demi-métallique à l'état stationnaire. Dans la bande spin-down, la DOS totale autour du niveau de Fermi est principalement due aux états P-d, Ti(1), Ti(2) -d et les états Pd-d. la bande de conduction est à l'hybridation des états de Ti (1 et 2). l'allure de la dos totale du spin-up a la même contribution que celle du spin down à l'exception qu'au niveau de fermi l'absence de la bande interdite.

IV-3 a Les Structures des Bandes :

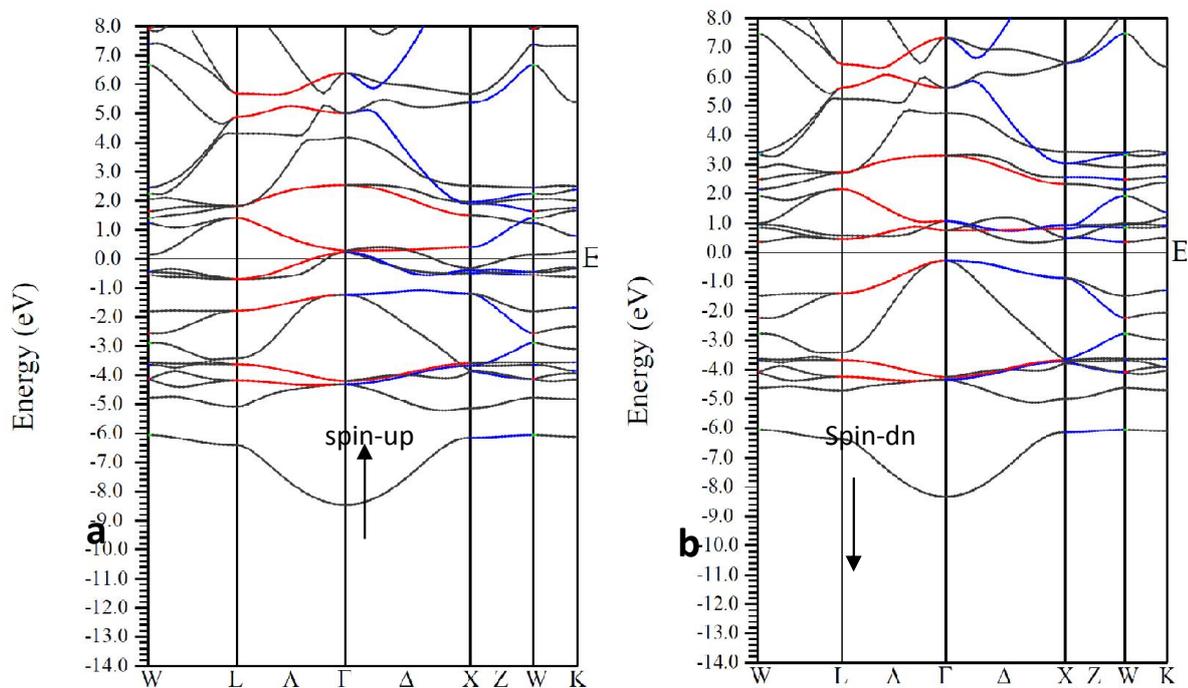
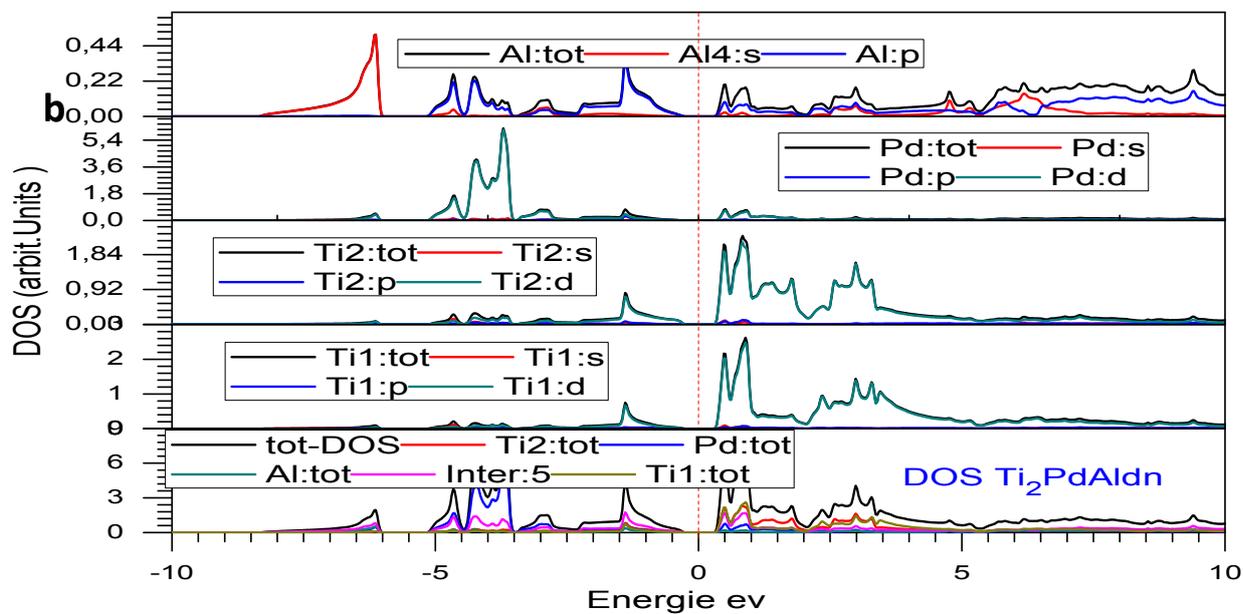
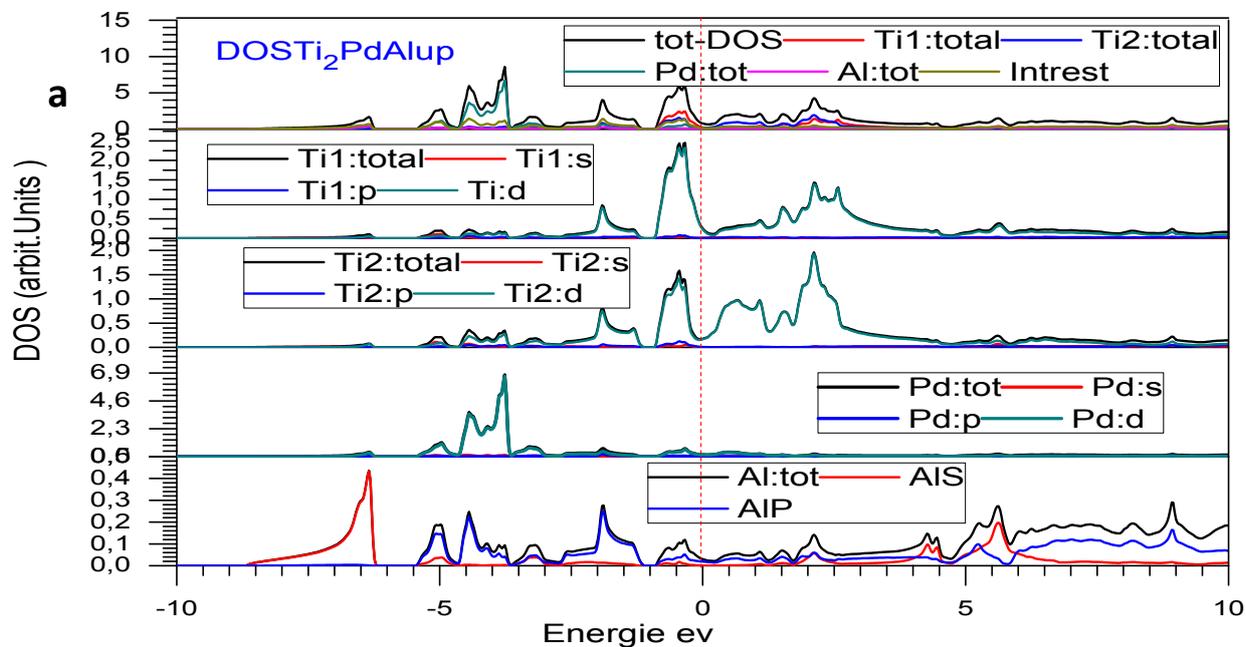


Figure 2a-2b: structure de bandes du composé Ti<sub>2</sub>PdAl

IV-3 b Les Densité D'états



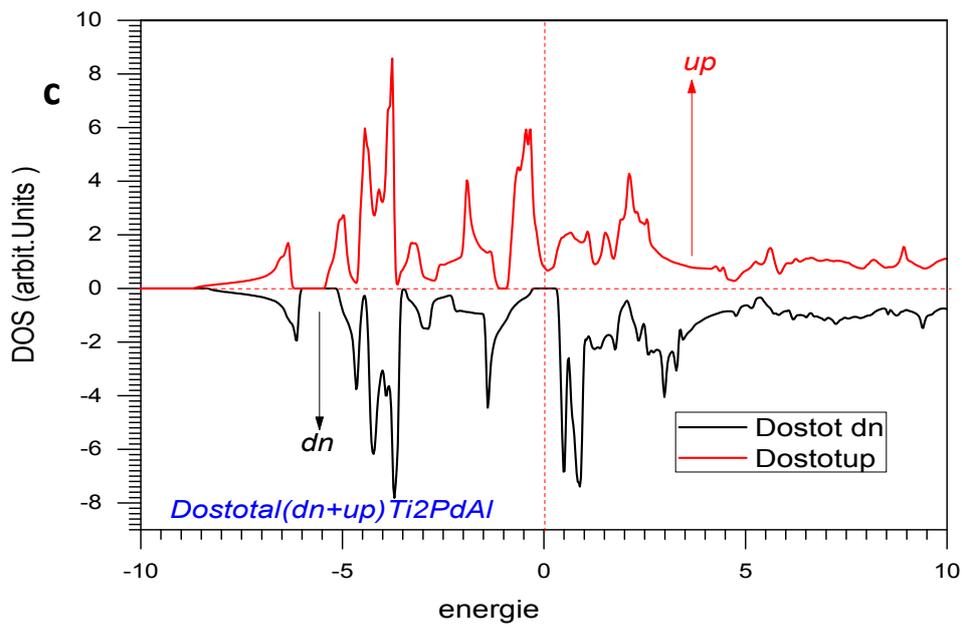


Figure 3 a-3c : Représentent les densités d'états totales et partielles spin-up et spin-down du composé  $Ti_2PdAl$

<b>Ti<sub>2</sub>PdAl</b>	
Moment magnétique dans interstitielle	0.55312
Moment magnétique dans la sphère Ti1	1.44316
Moment magnétique dans la sphère Ti2	0.90727
Moment magnétique dans la sphère Pd	0.09432
Moment magnétique dans la sphère Al	0.00250
Spin moment magnétique dans la cellule	3.00037

Tableau 4 : Total et des moments magnétiques partiels de  $Ti_2PdX$  ( $X = Al$ ), Composés Heusler à l'équilibre

## Références bibliographiques

- [1] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria(2001).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 A1133 (1965).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 864 (1964).
- [5] John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, Jianmin Tao, and Gustavo E. Scuseria Phys. Rev. A 78, 052513 (2008)
- [6] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louie, and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **35**, 5856 (1987) ; M.S. Hybertsen and S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985).
- [7] R.O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [8] R.W. Godby, M. Schlüter, and L.J. Sham, Phys. Rev. B **37**, 10159 (1988) ;R.W. Godby, M. Schlüter, and L.J. Sham, Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983).
- [9] M. Lannoo, M. Schlüter, and L.J. Sham, Phys. Rev. B **32**, 3890 (1985).
- [10] L. Hedin and B.I. Lundqvist. Solid State Physics, vol. 23, p. 1, Academic Press, New York, 1969
- [11] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [12]. RostamGolesorkhtabara,b,\*, Pasquale Pavonea,b,1, Jürgen Spitalera,b, Peter Puschnig a,2,Claudia Draxl a,1Computer Physics Communications Volume 184, Issue 8, August 2013, Pages 1861–1873
- [13]. Saadi Berri · Djamel Maouche 7 mai 2016.

## Conclusion générale

- Dans notre étude des propriétés structurales et élastiques, nous avons calculé le paramètre de maille à l'équilibre ( $a_0$ ), le module de compression à l'équilibre ( $B_0$ ), la dérivée de celui-ci par rapport à la pression, les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) et le facteur d'anisotropie élastique ( $A$ ), nos résultats devraient constituer de bonnes prédictions des propriétés structurales et élastiques.
- Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques du composé full heusler  $Ti_2PdAl$ , en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Avec cette méthode nous avons obtenu des résultats, qu'on peut les juger acceptable, malgré l'absence des résultats expérimentaux et théoriques.
- On peut conclure que la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet et utilisant l'approximation du gradient généralisé s'avère une méthode appropriée et performante pour l'étude des propriétés structurales, élastiques, électronique et magnétique de composé heusler  $Ti_2NiGa$ . Elle nous a permis notamment de prédire certaines propriétés de ce matériau dont l'étude expérimentale n'a pas encore été effectuée.
- Avec les calculs des propriétés structurales, électronique et magnétique, nous avons montré que le composé  $Ti_2PdAl$ , est stable à la phase Hg<sub>2</sub>CuTi structure-type et demi-métallique. Le composé vérifie bien la règle de Slater-Pauling  $Mt=Zt-24=3.00 \mu_B$ .

## **Résumé :**

Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité, La structure électronique et les propriétés magnétiques ont A été étudié pour Ti<sub>2</sub>PdAl Full Heusler Alliages dans les structures de type AlCu<sub>2</sub>Mn et Hg<sub>2</sub>CuTi pour Les cas ferromagnétiques et paramagnétiques. L'enquête A été effectuée en utilisant la méthode (FP-LAPW) où le potentiel de corrélation d'échange a été calculé avec Cadre de GGA.

Ces nouveaux Les matériaux sont de bons candidats pour des applications potentielles dans Spintronic.

## **Abstract :**

Abstract In the framework of the functional theory of density, the electronic structure and magnetic properties have been studied for Ti<sub>2</sub>PdAl Full Heusler Alloys in AlCu<sub>2</sub>Mn and Hg<sub>2</sub>CuTi type structures for ferromagnetic and paramagnetic cases. The survey was carried out using the method (FP-LAPW) where the exchange correlation potential was calculated with GGA Framework.

These new materials are good candidates for potential applications in Spintronic.

## **ملخص :**

لقد تم دراسة الخصائص البنيوية ، الإلكترونية ، المرونية و المغناطيسية للمركبات الكاملة HEUSLER Ti<sub>2</sub>PdAl بطريقة الموجات المتسوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) إستندا إلى طريقة الكثافة الوظيفية DFT منفذة من خلال برنامج WIEN2K و يتم التعامل مع كمون التبادل والترابط بواسطة تقريب التدرج المعمم GGA ، النتائج أظهرت أن المركب Ti<sub>2</sub>PdAl يعتبر المرشح للتطبيقات من النوع الإلكتروني الدوراني .

## **كلمات البحث :**

DFT ، GGA ، (FP-LAPW)