

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Computationnelle**

Par

Belfedal Dehbiya

Sur le thème

**Etudes des propriétés électroniques et structurales du composé ZrC
par la méthode FP-LAPW**

Soutenu le 19/06/2019 devant le jury composé de :

Mr.Lasri Boumediene	PRO	Université Dr.Tahar Moulayde Saida	Président
Mme.Labani Fatima	Dr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr.Meskine Mohamed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur
Mr.kouidri Ismail	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2018 - 2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donnée la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.

A mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'en courager, à me donner l'aide et à me protéger.

Que dieu les garde et les protège

A mes frères

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'aiment

A tous ceux que j'aime

Je dédie ce travail.

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir le modeste travail.

En second lien, nous tenons à remercier notre encadreur Mme LABANI Fatima pour ses précieux conseils et son aide durant toute la période du travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes ont participé du près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste des abréviations

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans ce mémoire sont listées ci-dessous :

ΔG°	Valeurs d'énergie libre.
E_g	Largeur de la bande interdite (gap).
E_v	Energie maximale de la bande de valence.
E_c	Energie minimale de la bande de conduction.
α	Ecart des longueurs de liaisons.
r	Vecteur position pour les électrons.
R	Vecteur position pour les noyaux.
t	Variable de temps.
K	Vecteur d'onde.
K	Point de la première zone de Brillouin.
E	Energie.
Exc	Energie d'échange-corrélation.
H	Hamiltonien d'un système.
T_e	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
V_{n-n}	Énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{e-e}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{n-e}	Énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif
V_{hartee}	Potentiel de Hartree.
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation.
V_{Xa}	Potentiel local.
V_{H-F}	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
Ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
ψ	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
φ_j	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de K-S).
ϵ_j	Valeur propre correspondant à la fonction propre φ_j .
C_{ja}	Fonctions de l'expansion.
R_a	Rayon de sphère.
E_l	Energie de linéarisation.

Y_l^m	Harmonique sphérique.
ρ	Densité électronique d'un système.
ρ_{fond}	Densité électronique de l'état fondamental.
$\vec{\nabla}$	Opérateur gradient :
Δ	Opérateur Laplacien :
<u>Quelques constantes :</u>	
h	Constante de Planck : $6,626\ 18(4).10^{-34}$ J.s ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)
m_e	Masse d'électron : $9,109\ 53(5).10^{-31}$ kg
e	Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5).10^{-19}$ Coulomb
a_0	Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5).10^{-10}$ m
c	Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58\ (1)$ c m.s-1
<u>Indices et Exposants :</u>	
a	Paramètre de maille élémentaire.
m	Masse des électrons.
M	Masse des noyaux.
n	Relatif aux noyaux.
$fond$	Relatif à l'état fondamental
MT	Muffin-Tin.
F	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
$H.K$	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
$K.S$	Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
LDA	Approximation de la densité local.
GGA	Approximation du gradient généralisé.
APW	Ondes planes augmentées.
$LAPW$	Ondes planes augmentées linéarisations.
$FP-LAPW$	Ondes planes augmentées linéarisations à potentiel total.
$LAPW+lo$	Ondes planes augmentées linéarisations en orbitales locales
$APW+lo$	Ondes planes augmentées en orbitales locales.
$P.P$	Relatif à une méthode pseudo-potentielle.

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Cristallographe de ZrC.....	04
Figure II.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham	16
Figure II.2	Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de la densité	20
Figure III.1	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»	25
Figure III.2	L'organigramme des programmes du code wien2k	32
Figure V.1	Représentation de la structure cristallisée du composé ZrC.....	35
Figure (V.2)	La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par GGA-PBE	38
Figure (V.3)	la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par GGA-PBE- sol	39
Figure (V.4)	La structure de bande électronique de ZrC	41
Figure (V.5)	la densité d'état totale (TDOS) du ZrC.....	42

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Les propriétés et les Coefficients de dilatation thermique de ZrC 05

Tableau V.1 : Les données utilisées dans notre calcul pour le ZrC 35

Tableau V.2 : Les paramètres structuraux calculés dans ce travail présentés avec d'autres
résultats pour ZrC39

Sommaire

- Dédicace
- Remerciement
- Liste des symboles et abréviations
- Liste figures
- Liste des tableaux
- Sommaire

Introduction Générale..... 1

- Chapitre I : Etude bibliographique du ZrC

I. Présentation du matériau ZrC	4
I.1. Historique.....	4
I.2. Structure de ZrC.....	4
I.3. Les propriétés de ZrC	5
I.4. Utilisations	6
I.5. Production	6
Références bibliographiques	8

- Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

II.1. Introduction	10
II.2. Approches ab-initio	10
II.2.1. Equation de Schrödinger	10
II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	11
II.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)	12
II.2.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	13
II.2.5. Les équations de Kohn-Sham.....	14
II.2.6. Traitement de terme d'échange et corrélation :	16
II.2.6.a. Approximation de la densité locale (LDA)	16
II.2.6.b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
II.2.7. Résolution des équations de Kohn-Sham	19
Références bibliographiques	21

- Chapitre III : La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	24
III.1.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	24
III.1.b. Principe de la méthode LAPW	26
III.2. Le rôle de la linéarisation	27
III.3. Développement en orbitales locales	28
III.3.1. La méthode LAPW+LO	28
III.3.2. La méthode APW+Lo	29
III.4. Le concept de la méthode FP-LAPW	30
III.5. Le code Wien2k	30
Références bibliographiques	33

- Chapitre V :Résultats et discussion

V.1. Introduction	35
V.2. Méthodes de calcul.....	36
V.3. Propriétés structurales	36
V.4. Propriétés électroniques	40
V.4.1. Les structures de bandes.....	40
V.4.2. Les densités d'états	41
Références bibliographiques	43
Conclusion Générale	45

- Résumé

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques qui n'ont encore été conçus. 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 que de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes. L'étude des matériaux solides à l'échelle atomique commence par un cristal idéal pour lequel on calcule la structure électronique au moyen de la théorie de la fonctionnelle de densité (density functional theory ou DFT).

Ceci permet d'effectuer un traitement à l'aide de la mécanique quantique de la physique, derrière des caractéristiques telles que la stabilité, le comportement chimique, la relaxation des atomes, les transitions de phases, les propriétés électroniques, mécaniques, optiques, magnétiques, etc. pour la solution des équations de la DFT, plusieurs méthodes ont été développées. Parmi ces méthodes, la méthode linéaire des ondes planes augmentées (linearized augmented plane waves ou F-LAPW) est l'une des méthodes les plus performantes. Elle est incorporée dans le code du WIEN2K. Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation.

De nos jours, des calculs de ce genre peuvent être effectués sur des ordinateurs suffisamment puissants pour des systèmes contenant environ 100 atomes par cellule unitaire, pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé deux approximations :

GGA-PBE ,GGA-PBEsol.

Le travail présenté dans ce mémoire est structuré de la façon suivante : tout d'abord, au chapitre I, a été consacré pour la présentation du matériau, dans le chapitre II, de façon très succincte, nous présenterons la théorie la fonctionnelles de la densité ainsi que les méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquée dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamental, 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, thermiques... des molécules et des matériaux. Le chapitre III est consacré à la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec le potentiel total (FPLAPW) utilisée dans ce travail. Dans le chapitre V nous

Introduction Générale

citerons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs concernant les propriétés électroniques et structurales de notre composée (ZrC), et enfin nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude
bibliographique
du ZrC

I. Présentation du matériau ZrC

Le carbure de zirconium (ZrC) est un matériau de revêtement potentiel, absorbant l'oxygène ou matrice inerte destiné aux combustibles de réacteur avancés à haute température. ZrC a démontré des propriétés attrayantes pour ces applications de carburant, notamment une excellente résistance à la corrosion des produits de fission et des capacités de rétention des produits de fission.

Cependant, la fabrication de ZrC donne lieu à une gamme de composition stable sous-stœchiométriques et riches en carbone avec ou sans inhomogénéité microstructurale important, anisotropie de la texture et séparation de phase, entraînant des variations des propriétés physiques, chimiques, thermiques et mécaniques.

On pense que les effets de la composition et de la microstructure sur les effets de l'irradiation des neutrons à des températures élevés, qui ne sont que très mal compris à l'heure actuelle, sont de plus en plus importants, ce qui ajoute la compréhension des propriétés du ZrC plus complexe.

I.1. Historique

Le carbure de zirconium a été préparé pour la première fois par Berzélius en 1817 par l'action d'un mélange de potassium et de carbone sur certains composés du zirconium [1]. Le produit ainsi obtenu était très impur. Ce carbure a été redécouvert lors d'études sur les carbures des métaux de transition monovalente [2]. Il se présente sous la forme d'une poudre grise à l'éclat métallique ou de petits cristaux noirs brillants.

I.2. Structure de ZrC

Le carbure de zirconium possède un réseau cubique à faces centrées type chlorure de sodium. Le paramètre de la maille cristalline correspondant est l'objet de nombreux débats, car sa valeur varie selon la stœchiométrie en carbone et la teneur en oxygène [3].

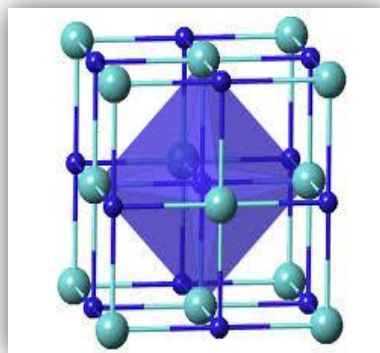


Figure I.1 : Cristallographe de ZrC

I.3. Les propriétés de ZrC

Le carbure de zirconium est une céramique non oxyde utilisée dans l'industrie nucléaire et aéronautique. Il est extrêmement dur réfractaire en céramique matière, utilisé commercialement dans les bits d'outil pour outils de coupe. Il est généralement traité par frittage.

Les propriétés du ZrC	
Formule chimique	ZrC
Masse molaire	103,24 g . mole ⁻¹
Apparence	Gris solide réfractaire
Odeur	Inodore
Point de fusion	3 532 à 3 540°C (6 390 à 6 404°F ; 3 805 à 3 813 K) [4]. [5].
Point d'ébullition	5 100°C (9 370°F ; 5 370 K) [5].
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Solubilité	Soluble dans H ₂ SO ₄ , HF concentré, HNO ₃
Densité	6.73g / cm ³ (24 °C) [4].
Groupe d'espace	Fm $\bar{3}m$, n° 225
Structure en cristal	Cubique, CF8[6].
Constante de réseau	a = 4,6976 (4) Å [6]. $\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$
Géométrie de coordination	Octaèdre [6].
Capacité thermique	(37,442 J / mole. k) [7].
Coefficients de dilatation thermique de ZrC [5]	
T	α_v
100° C	0,141
200°C	0,326
400°C	0,711
800°C	1,509
1200°C	2,334

Tableau I.1 : Les propriétés et les Coefficients de dilatation thermique de ZrC

Il a l'aspect d'une poudre métallique grise à structure cristalline cubique. Il est hautement résistant à la corrosion. Ce carbure de métal de transition interstitiel du groupe IV fait également partie des céramiques ultra hautes températures ou UHTC. En raison de la présence de liaisons métalliques, il a une conductivité thermique de 20,5 W/m . k et une conductivité électrique (résistivité~ 43 $\mu\Omega$. cm), qui sont toutes deux similaires à celles du zirconium métal.

La forte liaison covalente Zr-C confère à ce matériau un point de fusion très élevé (~3530 °C), un module élevé (~440 GPa) et une dureté optimale (25 GPa).il a une densité inférieure (6,73 g . cm³) par rapport à d'autres carbures tels que WC (15,8g / cm³). Le carbure de zirconium est sous-stœchiométrique, c'est- à-dire qu'il contient des lacunes en

carbone, le matériau contient du carbone libre [8]. ZrC est stable par un rapport carbone-métal compris entre 0.65 et 98.

I.4. Utilisations

L'utilisation du carbure de zirconium (ZrC) dans les applications d'ingénierie a été limitée par l'absence d'un procédé de frittage pleinement développé et commercialement viable. Les poudres pressantes à chaud entre 1900°C et 2300°C peuvent atteindre des densités supérieures à 93%. Les revêtements de carbure de zirconium peuvent être déposés sous forme de revêtement par dépôt physique en phase vapeur (PVD) et par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le carbure de zirconium peut être utilisé comme revêtement réfractaire dans les réacteurs nucléaires. En raison de sa section efficace d'absorption neutronique faible et de sa faible sensibilité aux dommages sous irradiation, il est utilisé comme revêtement de particule de dioxyde d'uranium.

Le revêtement est généralement déposé par dépôt thermo-chimique en phase vapeur dans un réacteur à lit fluidisé. Il possède également une émissivité élevée et une capacité de courant élevée à des températures élevées, ce qui en fait un matériau prometteur à utiliser dans les radiateurs thermo-photovoltaïques ainsi que dans les têtes et les matrices d'émetteurs de champ. Il est également utilisé comme abrasif, dans le revêtement, dans les cermets, les filaments incandescents et les outils de coupe.

I.5. Production

Le carbure de zirconium est obtenu par réduction carbo-thermique de la zircone par le graphite. La ZrC densifiée est préparée par frittage de poudre de ZrC à une température supérieure de 2000 °C. Le pressage à chaud de ZrC peut abaisser la température de frittage et contribue par conséquent à la production de ZrC entièrement densifié à grains fins. Le frittage par plasma d'étincelle a également été utilisé pour produire de la ZrC entièrement densifiée [9]. Une faible résistance à l'oxydation supérieure à 800°C limite les applications de ZrC. L'un des moyens d'améliorer la résistance à l'oxydation de la ZrC consiste à fabriquer des composites. Un procédé d'élaboration de carbure de zirconium a été mis au point. Il met en œuvre un broyage de précurseurs zirconium et carbone conduisant à un mélange réactif. Le frittage de ce mélange conduit à des produits très denses, à microstructure et composition homogènes dans des conditions de pression et de température beaucoup plus douces que pour les procédés habituels. Un tel matériau pourrait être utilisé comme matrice pour les combustibles des réacteurs à haute température (Gen-IV). ZrC est un des matériaux candidats

retenus comme composant des cœurs de réacteurs nucléaires du futur ou comme matrice inerte pour des combustibles avancés.

Références bibliographiques

- [1] J.-P. Langeron, in Nouveau Traité de Chimie Minérale M. e. Cie, Ed. (Paris, 1963), vol. IX, pp. 662-675.
- [2] V. E. Friederich, L. Sittig, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie 144, 169 (1925).
- [3] R. Sara, Journal of the American Ceramic Society 48,243 (1968).
- [4] Lide, Davide Rec.(2009).CRC Handbook of Chemistry and Physique (90^eéd.). Boca Raton, CRC Press. ISBN 978-1-4200-9084-0.
- [5] Perry, Dal L.2011.Handbook of Inorganic Compounds 2nd ed. CRC Press.p.472.ISBN 978-1-4398-1461-1.
- [6].Kempter,CP ;FriesRJ(1960). Données cristallographique.189.Carbure de zirconium ». Chimie analytique.32 (4):570.doi:10,1021/ac60160a042
- [7].Zirconium carbide in linstrom,Peter J Mallared,William G.ed.s.NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69,National institute of Standard and Technology,Gaithersburg MD,http.webbook.nist.giv retrieved 2014-06-30
- [8].Baker,FB,Tempetes,EK,Holley,CE.1969."Enthalpy de formation carbure de zirconium ".Journal of Chemical Engineering Data.14 2 244.doi 10.1021je60041a034.
- [9].Wei,Xialu;Retour,Christina;Izhvanov,Oleg;Haines,Christopher;Olevsky,Eugene(2016).Carbure de zirconium produit par frittage de plasma d'étincelle et pressage à chaud:cinétique de densification,croissance de grain et propriétés thermique Les matériaux 9 (7):577 Bibcode:2016Mate.....9..577W.doi:10.3390/ma9070577.PMC 5456903.PMID 28773697

Chapitre II

Théorie de la
fonctionnelle de
densité DFT

II.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux par le biais des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises.

Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée.

II.2. Approches ab-initio

II.2.1. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système ; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui s'écrit sous la forme :

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

Où : \mathbf{E} est l'énergie totale du système, Ψ sa fonction d'onde et \mathbf{H} est l'opérateur hamiltonienne. Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exacte du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2].

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_e - e + \mathbf{V}_e - n + \mathbf{V}_n - n \quad (\text{II. 2})$$

Où :

$$\mathbf{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2: \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$\mathbf{T}_n = -\sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2$: L'énergie cinétique des noyaux.

$\mathbf{V}_n - \mathbf{n} = +\frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{\mathbf{R}}_I - \vec{\mathbf{R}}_J|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$\mathbf{V}_e - \mathbf{n} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{R}}_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

$\mathbf{V}_e - \mathbf{e} = +\frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\mathbf{H}\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{R}}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{\mathbf{R}}_I - \vec{\mathbf{R}}_J|} \right] \Psi = \mathbf{E} \Psi \quad (\text{II.3})$$

La solution de l'équation (II.3) conduit à la résolution d'un problème à \mathbf{N} corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant Born-Oppenheimer [3], c'est de négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique \mathbf{T}_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux \mathbf{v}_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total [1.2] peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [3] :

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{n-e} + \mathbf{V}_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$\mathbf{H}_e \Psi_e = \mathbf{E}_e \Psi_e \quad (\text{II.5})$$

Avec Ψ_e et \mathbf{E}_e : l'état propre et l'énergie propre du système de \mathbf{N}_e électrons.

$\mathbf{E}_{\text{total}}$: L'énergie totale du système est alors donnée par :

$$\mathbf{E}_{\text{total}} = \mathbf{E}_e + \mathbf{E}_{\text{noy}} \quad (\text{II.6})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de l'équation (II.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de \mathbf{N}_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie \mathbf{E}_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

II.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation de Hartree [4] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien \mathbf{H} sous la forme approchée :

$$\begin{aligned} & \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_n) \\ &= \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_n) \end{aligned} \quad (\text{II. 7})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes

- La répulsion coulombienne totale $\mathbf{V}_e - \mathbf{e}$ du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle \mathbf{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II. 8})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle \mathbf{H} \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$\left[-\frac{\Delta^2}{2m_e} + \mathbf{W}(\mathbf{r}) + \mathbf{U}_i(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 9})$$

Le premier terme potentiel $\mathbf{W}(\mathbf{r})$ d'équation (II.9) est issu directement du hamiltonien \mathbf{H} . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel $\mathbf{U}_i(\mathbf{r})$ de l'équation (II.9) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron \mathbf{i} par tous les autres électrons $\mathbf{j} \neq \mathbf{i}$, Chacun étant dans son état Ψ_j :

$$\mathbf{U}_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{\mathbf{q}^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{d}^3 \mathbf{r}' \quad (\text{II. 10})$$

Où :

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{j} \neq \mathbf{i}} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{II. 11})$$

Pour chaque densité électronique au point \mathbf{r}' , il existe N équations de la forme (II.9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [6,7] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel \mathbf{R}^3 .

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en \mathbf{r} . Cette quantité est définie de la façon suivante [8] :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}_1) = N \int_{\text{tout l'espace}} \dots \int_{\text{tout l'espace}} \Psi^*(\vec{\mathbf{r}}_1 \dots \vec{\mathbf{r}}_N) \Psi(\vec{\mathbf{r}}_1 \dots \vec{\mathbf{r}}_N) d\vec{\mathbf{r}}_1 \dots d\vec{\mathbf{r}}_N \quad (\text{II. 12})$$

Et :

$$N = \int_{\text{tout l'espace}} \rho(\vec{\mathbf{r}}) d\vec{\mathbf{r}} \quad (\text{II. 13})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kahn (prix Nobel de chimie en 1998).

II.2.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964) [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1 : Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{\text{fond}}] = F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II. 14})$$

Avec :

$$\mathbf{F}_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] = \mathbf{T}[\rho] + \mathbf{V}[\rho] \quad (\text{II. 15})$$

Où: $\mathbf{F}_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$\mathbf{T}[\rho]$: L'énergie cinétique.

$\mathbf{V}[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $\mathbf{E}[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$.

$$\mathbf{E}(\rho_{\text{fond}}) = \text{MinE}(\rho) \quad (\text{II. 16})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{test}} \rangle = \mathbf{E}[\rho_{\text{test}}] \geq \mathbf{E}_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{fond}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (\text{II. 17})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe \mathbf{V}_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $\mathbf{E}(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $\mathbf{F}_{\text{H,K}}[\rho]$ pour un système à \mathbf{N} électrons interagissant ?

II.2.5. Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kahn et Lu Sham [10] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de \mathbf{N} électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$.

L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (K.S) $\mathbf{V}_{\text{eff}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$:

$$\mathbf{V}_{\text{eff}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \mathbf{V}_{\text{e-n}}(\vec{\mathbf{r}}) + \mathbf{V}_{\text{Hartree}}(\vec{\mathbf{r}}) + \mathbf{V}_{\text{XC}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (\text{II. 18})$$

Avec $\mathbf{V}_{\text{Hartree}}$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II. 19})$$

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

$$V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 20})$$

Dans cette expression (1.20) E_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{\text{XC}}[\rho] = E_{\text{HK}}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - T_{\text{fond}}[\rho] \quad (\text{II. 21})$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$\mathbf{E} \begin{cases} \mathbf{H}\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_n |\Psi_{\text{fond}}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 \end{cases} \quad (\text{II. 22})$$

Par le problème plus simple :

$$\mathbf{E}' \begin{cases} \mathbf{H}_{\text{KS}}\phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\phi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right) \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\phi_j(\vec{r}) \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (\text{II. 23})$$

Le problème \mathbf{E}' est plus simple que le problème \mathbf{E} car :

- On a résolu une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états ϕ_j .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde ϕ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (**figure II.1**). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de

nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

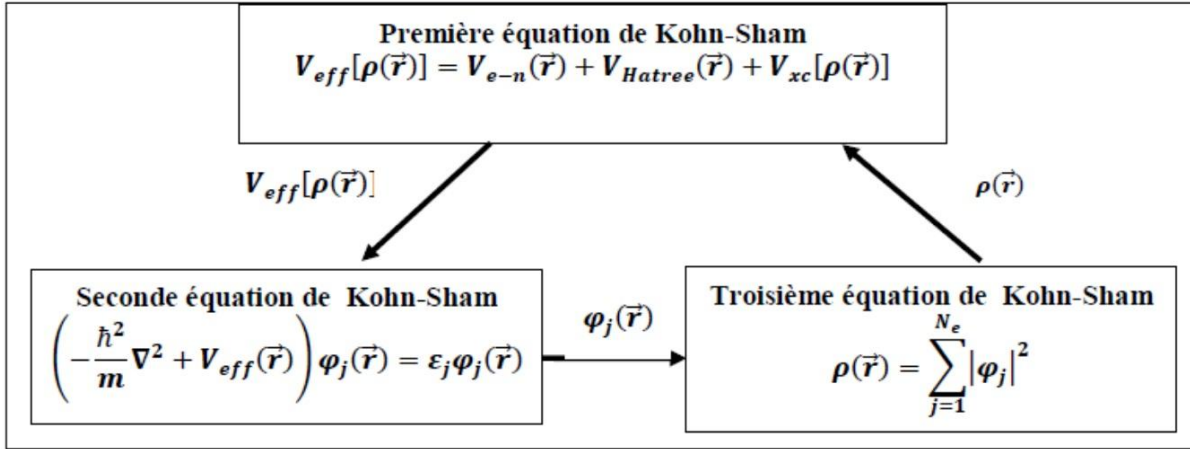


Figure II.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham

II.2.6 .Traitement de terme d'échange et corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $E_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations.

II.2.6.a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA [11] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [12,13]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivante :

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

Où : E_{XC} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{XC} = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (\text{II. 25})$$

Le terme d'échange $\varepsilon_X(\rho)$, appelé échange de Dirac [14], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{XC} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{II. 26})$$

La partie corrélation $\epsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [15]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\epsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [16] ou Perdew et al [17].

En utilisant la LDA (1.24) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [18,19], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [20].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [21] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{X_\alpha}^{\text{LDA}}(\vec{r}) \right) \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II. 27})$$

Avec le potentiel local V_{X_α} :

$$V_{X_\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^2 \quad (\text{II. 28})$$

Dans l'équation (II.28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [22]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha = \frac{2}{3}$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par :

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad (\text{II. 29})$$

II.2.6.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$\mathbf{E}_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \epsilon_{xc}^{GEA}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int c_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})}d\mathbf{r} + \dots \quad (\text{II. 30})$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GGA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$\mathbf{E}_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (\text{II. 31})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$\mathbf{E}_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \epsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \epsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{II. 32})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$\epsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = \epsilon_x^{LDA} + \int \mathbf{F}(\mathbf{s}(\mathbf{r}))\rho^{3/4}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II. 33})$$

Où \mathbf{F} est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 34})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [23, 24]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [25] de la construction est transparente et libre de paramètres.

II.2.7. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (II.23) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme :

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad (\text{II. 35})$$

Où : les $\varphi_\alpha(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C sont les fonctions de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure II.2. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad (\text{II. 36})$$

Avec : \mathbf{H} représente la matrice hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

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

j représente la $j^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

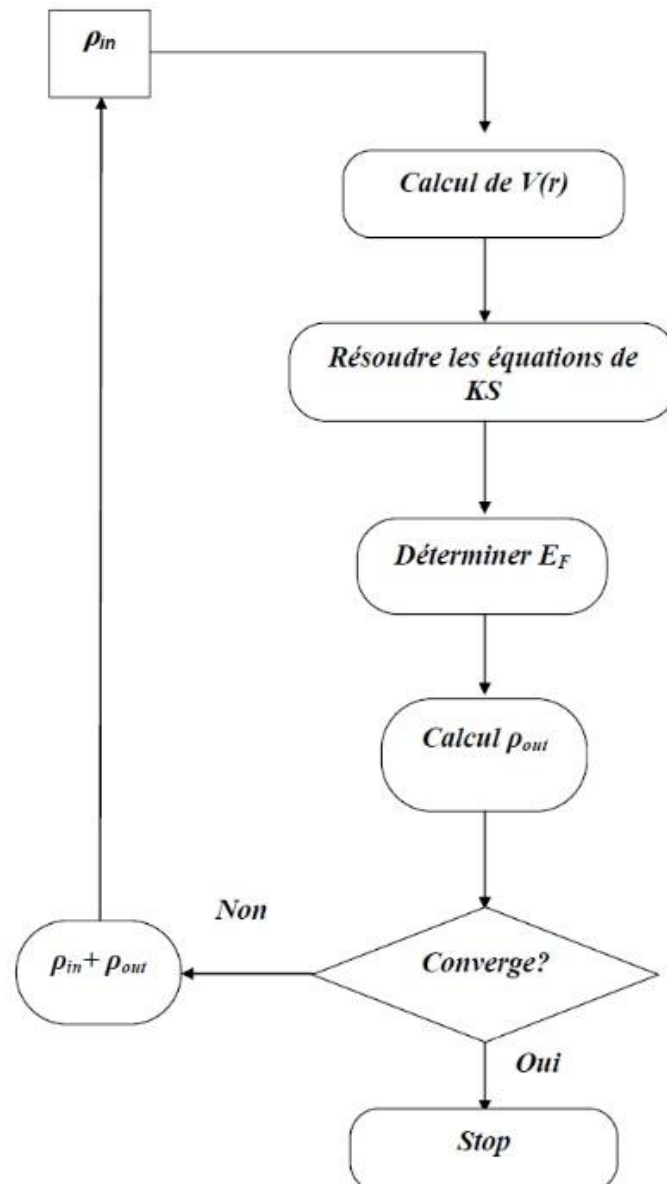


Figure II.2 : Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de la densité.

Références bibliographiques

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714, (1929).
- [2] E. Schrödinger, Ann.phys, 79, 489, (1926); E. Schrödinger, Ann.Phys, 79, 361, (1926).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457, (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc, 24, 89, (1928).
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930).
- [6] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc., 23, 542, (1927).
- [7] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6, (1927) 602.
- [8] R. G. Pan and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford). Science Publication), (1989).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [10] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [11] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, New York), (1985).
- [12] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D.J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992)
- [14] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [15] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [16] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, (1971),
- [17] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [18] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, (1977).
- [19] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 4716, (1977).
- [20] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York (1978).
- [21] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).
- [22] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. A primer in Density Functional Theory. Springer, (2003).

[23] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665-1668 (1985).

[24] J. P. Perdew, Physica B 1, 172 (1991).

[25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

Chapitre III

La méthode des
ondes planes
linéairement
augmentées
(LAPW)

III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électron et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

III.1.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [1- 3]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [4] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron.

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères «Muffin-Tin» (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_{α} .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases

ifférentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure III.1**).

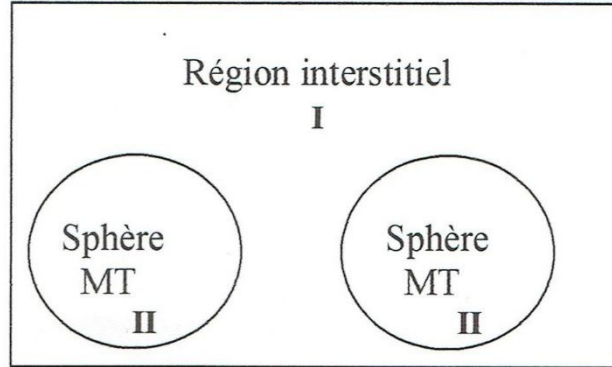


Figure III.1: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

Alors la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ est la forme :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III. 38})$$

Où : R_{α} représente le rayon de la sphère MT et Ω le volume de la cellule.

$C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III. 39})$$

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [5] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{III. 40})$$

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

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$\left\{ \mathbf{A}_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} \mathbf{U}_l(\mathbf{R}_\alpha)} \sum_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}| \mathbf{R}_\alpha) \mathbf{Y}_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \right\} \quad (\text{III. 41})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients \mathbf{A}_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes $\mathbf{C}_{\mathbf{G}}$. Les paramètres d'énergies \mathbf{E}_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par \mathbf{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie \mathbf{E}_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice \mathbf{G} .

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $\mathbf{U}_l(\mathbf{R}_\alpha)$ présente dans l'équation (III.30). Suivant la valeur du paramètre \mathbf{E}_l , la valeur de $\mathbf{U}_l(\mathbf{R}_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Keeling [6] et par Andersen [7]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $\mathbf{U}_l(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\mathbf{U}'_l(\mathbf{r})$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.1.b. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $\mathbf{U}_l(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées $\mathbf{U}'_l(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions \mathbf{U}_l sont définies dans la méthode APW et la fonction \mathbf{U}'_l doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_l \right\} r \mathbf{U}'_l(\mathbf{r}) = r \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) \quad (\text{III. 42})$$

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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} < \mathbf{R}_\alpha \\ \sum_{lm} [\mathbf{A}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{lm} \mathbf{U}'_l(\mathbf{r})] \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} > \mathbf{R}_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 43})$$

Où les coefficients \mathbf{B}_{lm} correspondent à la fonction \mathbf{U}'_l et sont de même nature que les coefficients \mathbf{A}_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les

fonctions APWs. Si l'énergie 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 U'_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U'_l(E_l, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{III. 44})$$

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

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée U'_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler[8] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N - 1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [9] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

III.2. Le rôle de la linéarisation

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode dérive de la méthode APW, et se réduit à elle essentiellement lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ϵ , en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a vu sont de l'ordre de $(\epsilon - E_l)^2$, et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\epsilon - E_l)^2$. Donc, il semble nécessaire de poser E_l simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables, et d'utiliser d'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de E_l , et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, tandis que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres, et la raison de cet échec est liée à la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition, et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées $U_1(\mathbf{r})Y_{lm}$ et $U'_1(\mathbf{r})Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec la même l . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur d'étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur étendus varient selon le choix de E_1 . Dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les basses LAPW et l'état du cœur qu'un faux composant connu sous le nom de bande fantôme apparaît dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec E_1 ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde semi-cœur. Malgré que, ces bandes fantômes soient facilement indentifiables, elles ont une petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et ont le caractère l de l'état du cœur. Mais toutefois, leur présence empêche les calculs d'aboutir sans la modification de E_1 . La solution idéal pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné.

III.3. 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 [10]. 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 $4f$ [11,12] et les métaux de transition [13,14]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.3.1. La méthode LAPW+LO

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. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [15] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_\alpha \\ [\mathbf{A}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}, \mathbf{E}_l) + \mathbf{B}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}, \mathbf{E}_l) + \mathbf{C}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}, \mathbf{E}_l)] \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 45})$$

Où les coefficients \mathbf{C}_{lm} sont de la même nature que les coefficients \mathbf{A}_{lm} et \mathbf{B}_{lm} définis précédemment.

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

III.3.2. La méthode APW+Lo

Le problème rencontré dans 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 mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW-LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [16] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW-LO.

Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $\mathbf{U}_l(\mathbf{r})$ pour une énergie \mathbf{E}_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies \mathbf{E}_l fixées :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_\alpha \\ \sum_{lm} \mathbf{A}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 46})$$

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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} > R_\alpha \\ [\mathbf{A}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}, E_l) + \mathbf{B}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 47})$$

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 [17].

III.4. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [18] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & \mathbf{r} < R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 48})$$

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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\rho_{\mathbf{K}}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 49})$$

III.5. Le code Wien2k

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz [19]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [20,21], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [22], les oxydes non ferromagnétiques [23] et même les molécules [24].

Wien2k [25] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la **figure III.2**.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence

III.6. Découlement du programme

L'écoulement et l'utilisation des différents programmes sont illustrés dans le diagramme de la **figure III.2**

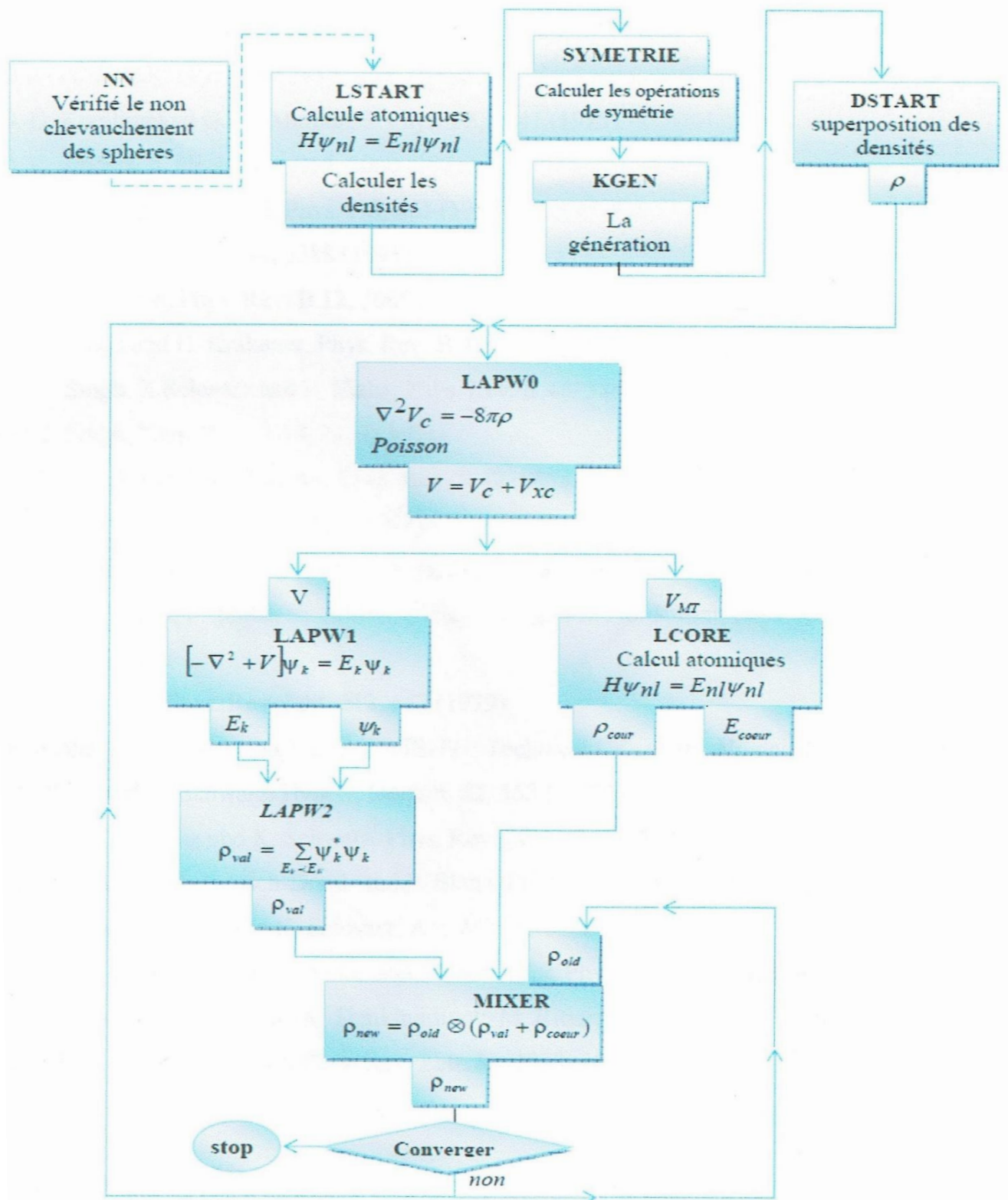


Figure III.2: L'organigramme des programmes du code wien2k

Références bibliographiques

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. 51,846 (1937).
- [2] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1937).
- [3] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
- [4] I. M. Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, 19, 35 (1982).
- [5] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041 (1975).
- [6] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B 44, 6388 (1991).
- [10] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [11] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [12] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [14] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [15] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [16] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [17] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [18] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [20] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf Interact. 52, 153 (1989).
- [21] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [22] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [23] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [24] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [25] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schigi, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

Chapitre V

Résultats et discussions

Dans cette partie nous avons besoin d'un calcul très précis pour déterminer les propriétés structurales qui sont essentielle nous accéder à la détermination des propriétés électroniques, mécaniques et thermiques... Etc. L'étape de calcul des propriétés structurales est considérée comme la 1^{ère} étape dans un calcul ab initio pour voir plus d'informations physiques et chimiques des matériaux étudié.

L'objectif de ce chapitre est dédié à la présentation de nos différents résultats numériques sur notre matériau (ZrC).

V.1. Introduction

Les carbures de métaux de transition appartiennent à une classe de matériaux très durs et se cristallisent souvent dans la structure des sels minéraux. Ces composés présentent un grand intérêt scientifique et technologique [1] ces matériaux sont des candidats potentiels pour de nombreux applications structurelles à haute température et réacteurs nucléaires, car ces composés présentent diverses propriétés physiques uniques telles qu'une température et une dureté de fusion extrêmement élevés, ainsi qu'une conductivité thermique et électronique élevée [2].

Récemment des super-réseaux de carbures métalliques ont été étudiés [3] dans le but de développer des propriétés telles que l'activité catalyque de surface ou la résistance à la corrosion, ou de créer de nouvelles applications telles que les miroirs à rayon X.

Dans le présent travail nous avons choisi le composé ZrC qui se cristallise dans la structure cubique, de groupe spatial Fm3m (Groupe spatial N°225 dans les tables cristallographiques internationales).

Les atomes Zr se trouve à l'origine (0, 0, 0), les atomes de carbone au centre (0, 0, 0,5).

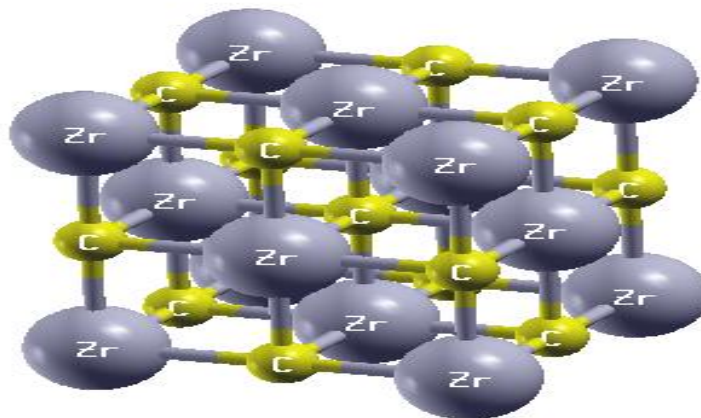


Figure V.1. Représentation de la structure cristallisée du composé ZrC

La compréhension profonde des propriétés électroniques et structurales 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.).

V.2. Méthodes de calcul

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques du composé ZrC en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentée (FP-LAPW) [4] implémentée dans le code Wien2K [5], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité du gradient généralisée (GGA-PBE), l'approximation de la densité du gradient généralisée (GGA-PBEsol) paramétrée par Perdew, Burke Ernzerhof [6] pour traiter l'énergie d'échange et corrélation.

Les fonctions de base, les densités d'électrons, et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent, ces quantités sont étendues en combinaison harmonique sphérique autour des sites atomiques avec un cutoff ($I_{max}=12$), et en série de fourier dans la région interstitielle.

Pour l'énergie de coupure qui définit la taille de la matrice induit par l'équation séculaire est $R_{MT} \cdot K_{MAX} = 7$ ou R_{MT} est le rayon du muffin-tin est K_{MAX} le rayon de coupure pour le vecteur de réseau réciproque.

On a utilisé la maille [7, 7, 7] tel que 500 point-K dans la première zone de Brillouin.

Les rayons muffin-tin choisis, et la configuration électronique de ce matériau sont classés dans le **tableau V.1**.

Matériau	Configuration électronique	Rayon muffin-tin R_{MT}
ZrC	Zr : [Kr] 4d ² 5S ²	2,27
	C : [He] 2S ² 2p ²	1,86

Tableau V.1 : Les données utilisées dans notre calcul pour le ZrC

V.3. Propriétés structurales

Pour la détermination des propriétés de l'équilibres statiques, on a effectué un calcul self consistant de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseaux « a » au voisinage du paramètre de réseau expérimental. La **figure V.2** exprime la variation de l'énergie totale de

l'état fondamental en fonction du volume avec les deux approximations GGA-PBE, GGA PBEsol pour notre composé ZrC.

Le paramètre du réseau d'équilibre (a) est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{tot}(V)$ en fonction du volume, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale obtenue $E_{tot}(V)$ en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (1944) [7].

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

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 à est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$:

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

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

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

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

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (V.4)$$

A partir de l'ajustement des courbes des **figures(V.2)** et **(V.3)** à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan**(V.1)**, nous avons calculé le volume, le module de compressibilité et sa dérivée par deux approximations GGA-PBE, GGA-PBE-sol. Les résultats obtenus sont donnés dans les **tableaux(V.2)**.

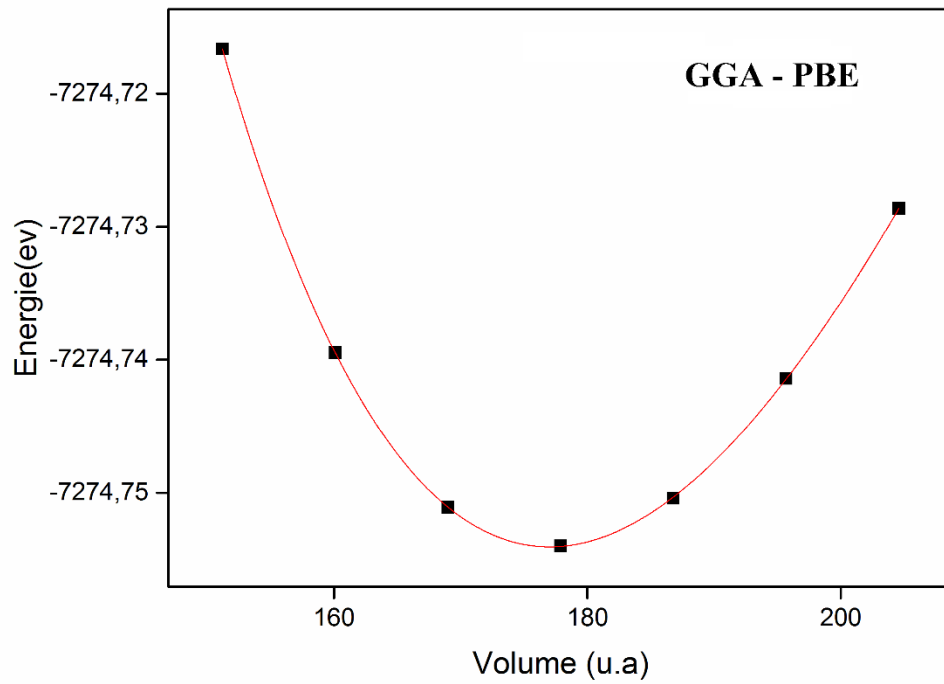


Figure (V.2) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par GGA - PBE

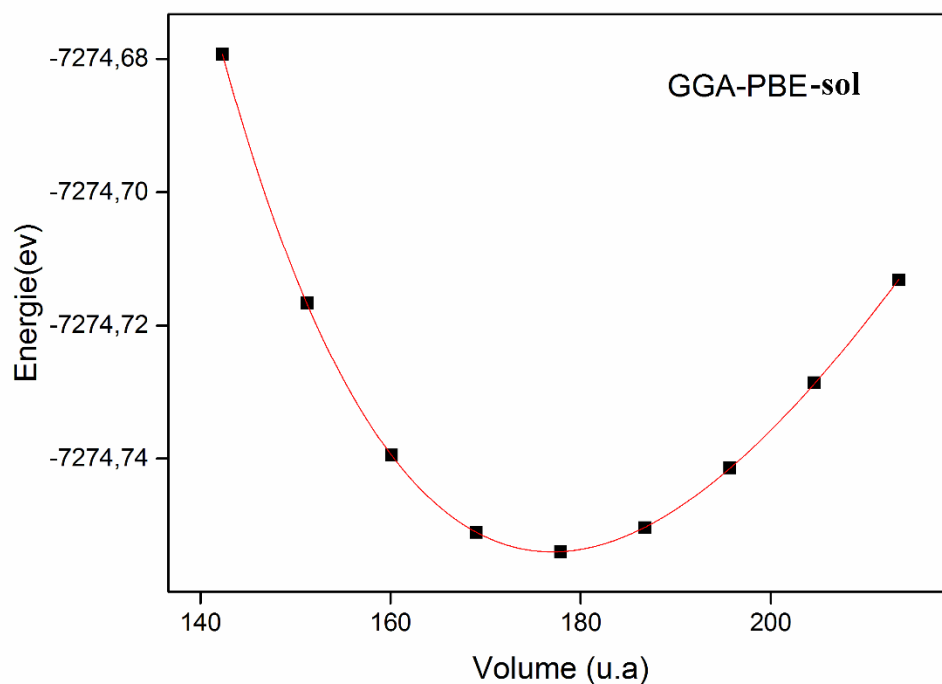


Figure (V.3) : la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par GGA-PBEsol

	a_0 (\AA)	B_0 (GPa)	B'
ZrC			
Nos calculs (GGA-PBE)	4,7166	223,5648	4,1268
Experiment	4,71 ^a	217,7 ^a	3,915 ^a
Nos calculs (GGA-PBEsol)	4,7164	218,890	4,0977
Experiment	4,718 ^b	229,70	4,04

^aRef[1], ^bRef[2].

Tableau V.2 : les paramètres structuraux calculés dans ce travail présentés avec d'autres résultats pour le ZrC

Les valeurs des constantes de réseaux à l'équilibre enregistrées pour le ZrC presque similaire 4,7166 obtenu avec l'approximation GGA-PBE et 4,7164 obtenu avec l'approximation GGA-PBE-sol.

Nous avons ainsi déterminé les valeurs du module de compressibilité B_0 qui sont estimées à 218,8900 et 223,564 pour notre matériau. Les valeurs de la dérivée du module de compressibilité B' sont respectivement égale 4,1268 et 4,0977.

Las sous-estimation à l'utilisation de deux approximations GGA-PBE et GGA-PBEsol.

V.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 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 charge état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes.

V.4.1. Les structures de bandes

La relation de dispersion $E(\vec{K})$ présente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs et des isolants, grâce à elle on peut déterminer la nature du gap. En utilisant la méthode FP-LAPW, nous avons calculé, les structures de bandes électroniques de notre composé (ZrC) dans les points et suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la plus haute bande de valence et le minimum de la plus basse bande de conduction. Regardons but d'abord le graphe de dispersion représente sur la **figure(V.4)**, ils se caractérisent un chevauchement des bandes de valence et conduction autour de niveau de Fermi qui indique que notre matériau à un caractère métallique.

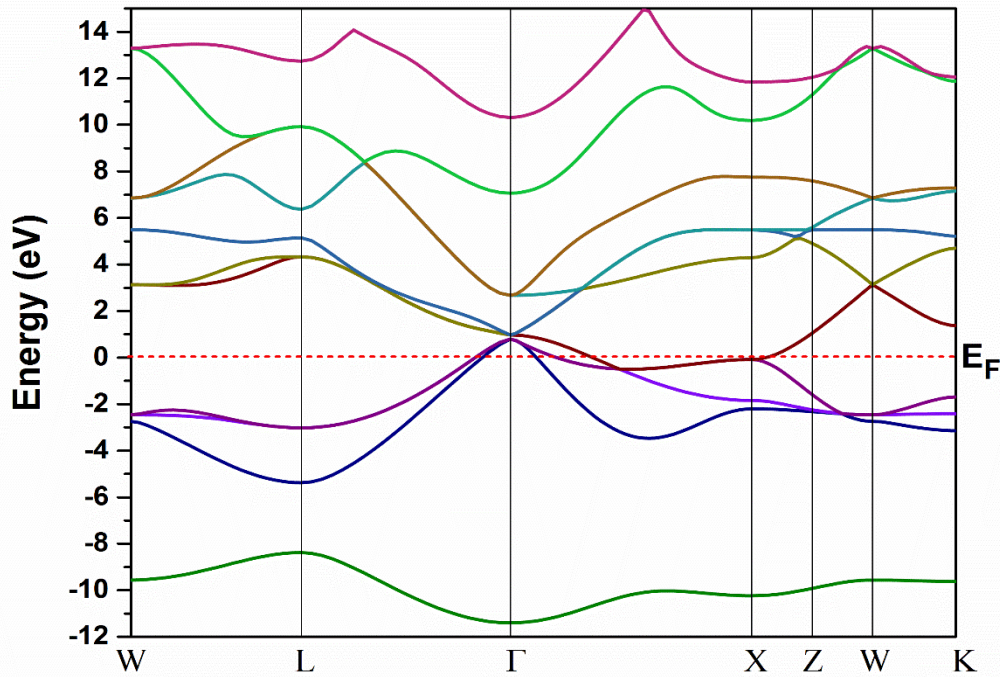


Figure (V.4) : La structure de bande électronique de ZrC

V.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. Dans la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), la densité d'états totale peut être décomposée en deux densités d'états partielles ce qui permet de l'exprimer de la manière suivante :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (V.5)$$

Où $g_l^t(E)$ est le nombre d'états disponibles par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie E à l'intérieur de la sphère t présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l).

De la même façon, on définit la densité d'états $g^{out}(E)$ mais dans la région interstitielle où les ondes sont planes et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

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

Les courbes dos montrent un pic isolé autour de l'énergie -9 eV qui découle des états C-2S. D'après le dos, il a été constaté que ZrC présentait un pseudo-gap à l'énergie de Fermi. Il y a une forte interaction entre les états C-2p et Zr-4d au-dessous du niveau de Fermi entre [-5,0] conduit à la liaison covalente et à la dureté en ZrC. D'après les bandes d'énergie et le dos, on peut conclure qu'une forte hybridation entre les électrons Zr-4d et C-2p peut conduire à un transfert de charge de Zr à C.

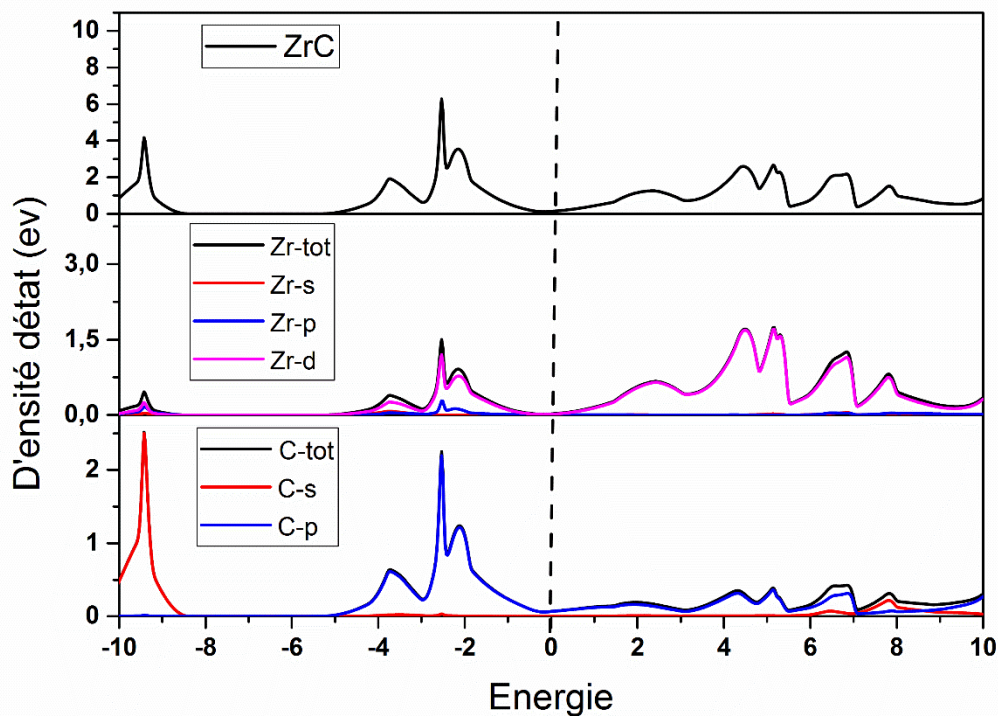


Figure (V.5) : la densité d'état totale (TDOS) du ZrC

Références bibliographiques

- [1] Zengtao4v,Haiquanhu,Chenwu,school of physics (2011) Elseiver
- [2] S,Meçabih , N.amrane , Z.Nabi ,physics department,university sidi-bel abbes(1999)
- [3] T.W Barbee Jr...JH. Underwood, opt. Common 48 (1983) 161.
- [4] K. Schwarz, P.Blaha, G, K, H, Madsen, Comput, Physcommon, 14771, (2002).
- [5] P.Blaha, K, Schwarz, G, K, H, Madsen, D, Kvasnicka J, Luitz, Wien2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties.
- [6] Manabu, Usuda and Noniaki, Hamada cont-mat 2023 (2002).
- [7] F.D. Murnaghan, Proc, Nat, Acad, Sci, USA30, 244(19).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié un composé cubique, le calcul réalisé sur ce matériau, est effectué en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentée à potentiel total (FP-LAPW) avec la considération de l'approximation du gradient généralisée (GGA) dans le traitement du terme d'échange et de corrélation. La méthode FP-LAPW est l'une des méthodes les plus puissantes, elle est exacte, autant qu'elle utilise un potentiel total et des fonctions d'onde réelles, rapide, et prometteuse. En utilisant cette méthode on a pu reproduire les propriétés structurales et électroniques de ce matériau, qui sont généralement en bon accord qualitatif est très estimable quantitativement avec d'autres résultats théoriques pour la structure cubique. Concernant les propriétés structurales, Nous avons vérifié à partir des calculs effectués sur le matériau que les propriétés de l'état fondamental de notre composé dans la structure cubique incluant, le paramètre de réseau d'équilibre, module de compression et sa dérivée sont en bon accord avec l'expérience et celles trouvées en utilisant d'autres méthodes théoriques. Et on a remarqué que l'approximation de la densité du gradient généralisée (GGA) sous-estimé le paramètre de maille. cela nous a facilité d'étudier les propriétés électroniques, La structure de bande, la densité d'états de notre matériau prédit que ce composé a un caractère métallique.

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

Résumé

Nous avons effectué des calculs ab initio sur les propriétés structurales, électroniques de composé (ZrC) en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code WiEn2K. Dans cette approche l'approximation GGAPBE-sol ont été utilisée pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation.

Les paramètres d'équilibres ont été déterminés : le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par les deux approximations (GGA et GGA-PBE).

Les résultats de notre étude des propriétés structurales et électroniques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponible dans la littérature

Mot clés : Ab initio, FP-LAPW , GGAPBE.

Abstract

We performed ab initio calculations of the structural electronic of (ZrC) compound using the linear method and linearized augmented plane wave FP-LAPW implemented in the WiEn2K code.

In this approach, the approximation (GGA-PBE) (generalized gradient approximation) and (GGA-PBE sol), were used for the term of the exchange and correlation potential.

The equilibrium parameters were determined as follows: the lattice parameter, the bulk modulus and its derivative by the two approximation (GGA and GGAPBE).

The results of our study of the structural and electronic properties are in good agreement with the experimental values available in the literature.

Key words: Ab initio, FP-LAPW , GGAPBE.

الملخص

في هذا العمل قمنا بحسابات معتمدة على المبادئ الأولية للخصائص البنوية والإلكترونية والمرونية لكاربون الكريد باستعمال طريقة أمواج مستوية مزادة وخطية مع كمن كامل بمحاكات برنامج WiEn2K. استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) وتقريب لحساب الطاقة التكاملية الترابطية (GGA-PBE sol) ، معاملات التوازن (معامل الشبكة، معامل لسانية ومشتقة) في التقريبين (تدرج المعمم و....). نتائج دراستنا للخصائص الهيكلية والإلكتروني هي في توافق جيد مع القيم التجريبية المتوفرة في الأدب.

مصطلحات

Ab initio: المبادئ الأولية

FP-LAPW: أمواج مستوية مزادة مع كمن كامل

GGAPBE: تقريب التدرج المعمم