

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 : Physique des matériaux

Par

*Tedjani Mohamed Abdelhak*

Sur le thème

*Etude des propriétés structurales et électroniques du composé  $Rh_3Zr$  par la méthode FP-LAPW*

Soutenu le 29 /06/2020 devant le jury composé de :

|                                       |     |                                      |           |
|---------------------------------------|-----|--------------------------------------|-----------|
| M. Elkeurti mohammed                  | Pr  | Université Dr. Tahar Moulay de Saida | Président |
| M <sup>elle</sup> Ould kada mokhtaria | MCB | Université Dr. Tahar Moulay de Saida | Encadreur |
| M. Doumi bendouma                     | MCA | Université Dr. Tahar Moulay de Saida | Examineur |

Année Universitaire 2019 - 2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## Dédicace :

*Je dédie ce modeste travail à :*

➤ *Mes très chers parents*  
*\* Allah yahfadhoun ! \**

➤ *Toute ma famille.*

➤ *Tous mes enseignants que je les*  
*considère comme mes parents.*

➤ *Tous mes amis et mes collègues sans exception.*

➤ *Tout qui m'encourage et me souhaite le succès.*

## *Remerciements :*

*Je remercie **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*Je remercie très sincèrement mon encadreur **Ould kada Mokhtaria** d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires.*

*Je remercie les membres de jury : **M Elkeurti mohammed** et **M Doumi bendouma** que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail.*

*Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel de section de physique de l'université de Saida au cours des cinq années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à ma formation.*

*Enfin, mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet.*

## Sommaire

|  |    |
|--|----|
| <i>DEDICACE</i> :.....   | 3  |
| <i>remerciements</i> .....   | 4  |
| <i>LISTE DES FIGURES</i> :-----  | 7  |
| <i>LISTE DES TABLEAUX</i> :-----   | 8  |
| <i>INTRODUCTION GENERALE</i> -----   | 9  |
| <i>CHAPITRE I THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE DFT</i> .....   | 11 |
| <i>INTRODUCTION</i> -----  | 12 |
| <i>I.1. EQUATION DE SCHRÖDINGER</i> :-----   | 12 |
| <i>I.2. L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER ET L'EQUATION DE SCHRÖDINGER ELECTRONIQUE</i> :                      | 13 |
| <i>I.3. L'APPROXIMATION DE HARTREE</i> :-----  | 14 |
| <i>I.4. ÉCHANGE : APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK</i> :-----   | 15 |
| <i>I.5. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT: DENSITY FUNCTIONAL THEORY)</i>                           | 16 |
| <i>I.5.1. HISTORIQUE : DE LA FONCTIONNELLE DE <math>\Psi</math>A LA FONCTIONNELLE DE <math>\rho</math></i> ----- | 16 |
| <i>I.5.2. THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN</i> :-----  | 16 |
| <i>I.5.3. L'IDEE DE KOHN ET SHAM</i> :-----  | 17 |
| <i>I.5.4. EQUATIONS DE KOHN ET SHAM</i> -----  | 18 |
| <i>I.5.5. LA FONCTIONNELLE D'ECHANGE-CORRELATION</i> :-----  | 19 |
| <i>I.5.5.1. L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA)</i> :-----  | 19 |
| <i>I.5.5.2. L'APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA)</i> :-----  | 20 |
| <i>I.6. PROCEDURE D'AUTOCOHERENCE DE CALCUL DU POTENTIEL</i> :-----  | 21 |
| <i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i> -----   | 23 |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>LA METHODE DES ONDES PLANES LINEAIREMENT AUGMENTEES (LAPW).....</b>           | <b>24</b> |
| <b>II.1. INTRODUCTION: -----</b>   | <b>25</b> |
| <b>II.2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW) : ----</b> | <b>25</b> |
| <b>II.2.1. LA METHODE APW :-----</b>   | <b>25</b> |
| <b>II.2.2. PRINCIPE DE LA METHODE LAPW :-----</b>                                | <b>27</b> |
| <b>II.2.3. LES ROLES DES ENERGIES DE LINEARISATION <math>E_L</math>: -----</b>   | <b>29</b> |
| <b>II.2.4. DEVELOPPEMENT EN ORBITALES LOCALES : -----</b>                        | <b>29</b> |
| <b>II.2.4.1. LA METHODE LAPW+LO :-----</b>                                       | <b>29</b> |
| <b>II.2.4.2. LA METHODE APW+LO :-----</b>  | <b>30</b> |
| <b>II.2.5. LE CONCEPT DE LA METHODE FP-LAPW: -----</b>                           | <b>31</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----</b>   | <b>33</b> |
| <b>CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>                                | <b>34</b> |
| <b>III.1. DETAILS DE CALCUL :-----</b>   | <b>35</b> |
| <b>III.2.TEST DE CONVERGENCE-----</b>  | <b>35</b> |
| <b>III.3. LES PROPRIETES STRUCTURALES :-----</b>                                 | <b>38</b> |
| <b>III.4. PROPRIETES ELECTRONIQUES -----</b>                                     | <b>40</b> |
| <b>III.4.1. LES STRUCTURES DE BANDES -----</b>                                   | <b>40</b> |
| <b>III. 4.2. LES DENSITES D'ETATS -----</b>                                      | <b>41</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----</b>   | <b>42</b> |
| <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>  | <b>43</b> |

## *Liste des figures :*

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

**Figure (II.1) :** Potentiel « Muffin-Tin »

**Figure (II.2) :** Organigramme du code WIEN 2k .

**Figure (III.1) :** Convergence de l'énergie totale de Rh<sub>3</sub>Zr en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA.

**Figure (III.2) :** Convergence de l'énergie totale de Rh<sub>3</sub>Zr en fonction du paramètre de Coupure  $R_{mt}^{min} * K_{max}$  en utilisant la GGA .

**Figure (III.3) :** la structure conventionnelle du Rh<sub>3</sub>Zr.

**Figure: (III. 4) :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Rh<sub>3</sub>Zr obtenue par les deux approximations LDA et GGA .

**Figure (III.5) :** La structure de bande électronique de Rh<sub>3</sub>Zr.

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

### *Liste des tableaux :*

**Tableau (III.1) :** Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé  $\text{Rh}_3\text{Zr}$  dans les deux approximations LDA et GGA.

**Tableau (III.2) :** Les propriétés structurales du  $\text{Rh}_3\text{Zr}$  : constante du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$ , son dérivé  $B'$ .



# *Introduction générale*

Le progrès rapide du monde est liée a l'utilisation correcte des matériaux dans les différentes filières de la vie, donc il est nécessaire de crée un champ spécialisé a l'étude par la caractérisation et la modélisation de ses matériaux, c'est la physique du solide qui est considérée comme une branche riche et diverse et une partie indissociable du développement technologique et industriel. L'étude des propriétés des matériaux est le premier but de la physique du solide.

L'augmentation de la puissance des ordinateurs et le développement des codes de calculs numérique a ouvert la possibilité de prédire par le calcul les propriétés physiques d'un grand nombre des matériaux et ceci en appliquant les lois de la mécanique quantique. Car cette théorie physique est la seule à permettre la compréhension du monde à l'échelle atomique et moléculaire.

Dans la physique des matériaux, les mécanismes et les phénomènes physiques à l'origine des propriétés électroniques, optiques ne sont pas tous biens connus.

Nous ne pourrions progresser efficacement que grâce à la compréhension des phénomènes mis en jeu. Ces phénomènes sont traduits par les calculs ab- initio appelés aussi méthodes de premières principes. L'avantage des méthodes de premières principes se situe dans le fait quelles n'exigent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs, il suffit juste d'introduire le nombre atomique de la substance. Néanmoins, le manque de connaissance exacte de l'énergie d'échange et de corrélation constitue un obstacle important à la puissance prédictive des calculs. Parmi ces approximations on trouve l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA.

Il y a deux types d'approches pour un traitement quantique complet, la théorie de Hartree- Fock (HF) qui est basé sur une description de la fonction d'onde ou l'échange est traitée exactement mais l'énergie de corrélation est ignorée. Et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est utilise la densité des électrons comme une variable principale plutôt que la fonction d'onde et traite tout les deux, l'échange et la corrélation, mais approximativement.

Le travail présenté dans ce mémoire est structuré de la façon suivante :

Dans le chapitre I, 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 II est consacré à la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec le potentiel total (FP-LAPW) utilisée dans ce travail. Dans le chapitre III nous citerons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs concernant les propriétés électroniques et structurales de notre composée ( $Rh_3Zr$ ), et enfin nous terminerons par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Théorie de la**

### **fonctionnelle de**

#### **densité DFT**

## Introduction

Les propriétés de la matière, dans les conditions normales, dépendent très fortement du comportement des électrons, en mouvement autour du noyau, la masse du noyau est très grande par rapport à celle des électrons. La recherche d'une description appropriée pour un tel système constitue l'une des tâches primordiales de la physique au début du 20ème siècle. Schrödinger, Dirac, Heisenberg et Bohr ont tous contribué largement au développement de cette théorie qu'ils ont appelé mécanique quantique. A présent, cette dernière est devenue le moyen le plus utilisé dans les travaux des théories de l'état solide de la matière.

L'étude de tout modèle théorique, décrivant la matière, passe nécessairement par la résolution d'un système comprenant un nombre important de particules en interaction. A l'échelle macroscopique, ce nombre est de l'ordre de quelque moles, i.e un multiple de  $10^{23}$  particules, ceci implique la résolution d'un système comprenant autant d'équations différentielles. Accomplir des calculs pareils est une tâche très lourde qui nécessite des ordinateurs performants et une durée de travail très longue, pour cela des approximations et certaines simplifications s'imposent.

### I.1. Equation de Schrödinger :

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

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

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

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

Où l'on définit les termes comme suit :

- le terme  $T_n$  est relatif à l'énergie cinétique des  $N$  noyaux des atomes de masse générique  $M_i$ , et de

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

- le terme  $T_e$  se rapporte à l'énergie cinétique des  $Ne$  électrons de masse  $m_e$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnel approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

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

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

il est possible de négliger dans l'expression (I-8) les termes en  $\frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i}$  devant les termes en  $\frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}$  compte tenu du

rapport des masses  $\frac{m_e}{M_i}$ . L'équation de Schrödinger peut alors s'écrire sous la forme : (I-9)

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

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

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

En posant :

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

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

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

Avec

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans ce qui suit les vecteurs  $\vec{r}$  et  $\vec{R}$  expriment respectivement les positions spatiales de l'électron et du noyau. Dans l'équation (I-15)  $V_{ext}$  représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et  $V_i$  le potentiel moyen représentant la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\psi_j$  :

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

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

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

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

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

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

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

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

Hartree et Fock [5] ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée <<déterminant de Slater>> [6].

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

Où  $\vec{s}$  représente le spin.

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

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-20})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

qui s'écrit : 
$$F[\rho] = \langle \psi_{GS}^{[\rho]} | T + U_{ee} | \psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (I-22)$$

Où  $T[\rho]$  et  $U_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

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



et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de  $F[\rho]$ , où  $\rho(\vec{r})$  est normalisée par  $\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = Ne$ , est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (I-21). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho]$ . Cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Le fait que l'énergie totale est variationnelle constitue la clé de l'utilité de la DFT.

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

### I .5.3. L'idée de Kohn et Sham :

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

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

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

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

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

(l'indice  $s$  fait référence à single particule)

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

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

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

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

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

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

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

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

#### I.5.4. Equations de Kohn et Sham :

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

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

On définit alors la fonctionnelle

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

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

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

Avec

$$V_{eff} = V_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-32})$$

Comme le potentiel  $V_{eff}$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont toutes deux réelles), le hamiltonien effectif de l'équation (I-31) est hermétique. Donc la matrice  $\varepsilon_{ij}$  est hermétique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les

fameuses équations de Kohn-Sham :

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

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

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

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

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

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

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

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver dans un même état. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en  $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ . Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé dans la théorie de Hartree-Fock.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (I-38)$$

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

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

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

une seule unité de charge électronique. Il est généralement admis dans la littérature d'utiliser le paramètre  $r_s$  plutôt que  $\rho$  pour décrire l'énergie de corrélation. La partie corrélation a été estimée en premier par Wigner

comme :

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

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

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

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

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

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

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . Ainsi la

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

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

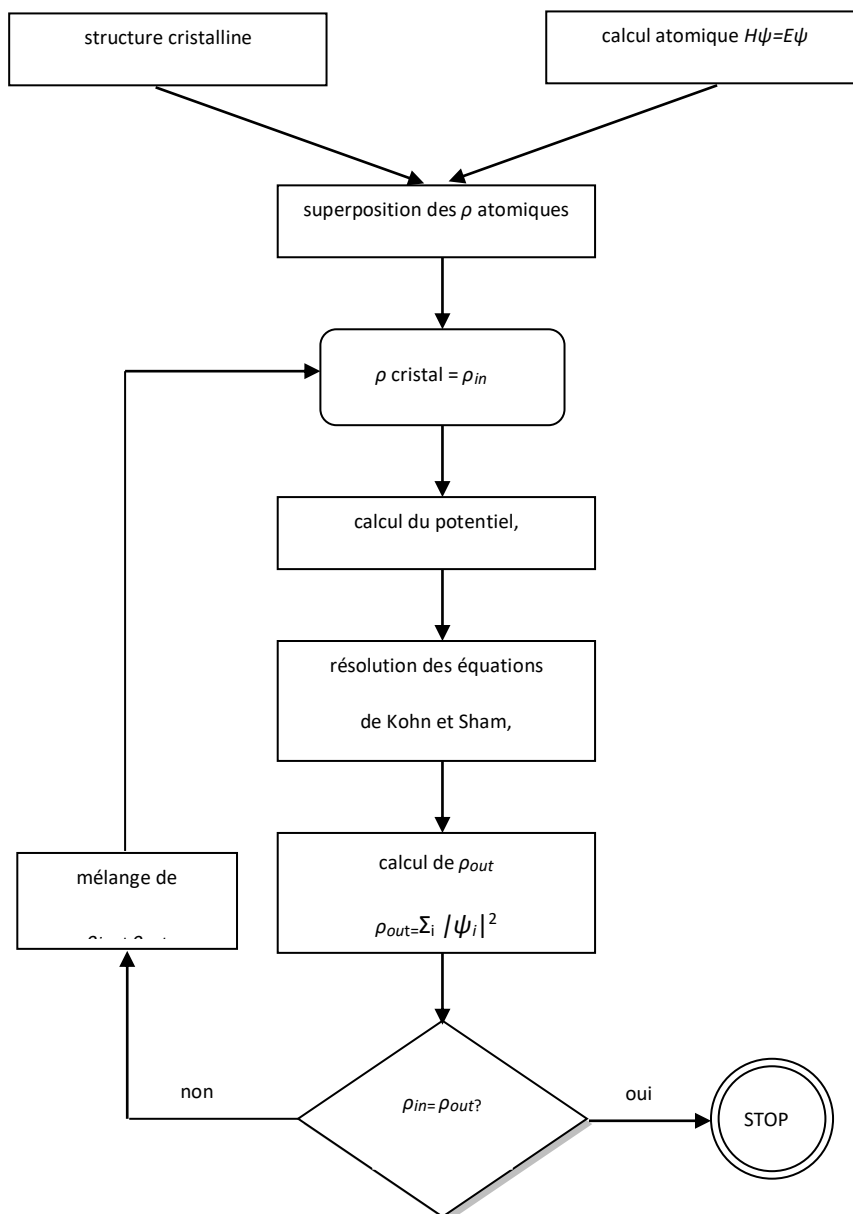
où  $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

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

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

### I.6. Procédure d'autocoherence de calcul du potentiel :

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



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

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

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

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

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

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

## Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927).
- [3] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89(1928).
- [4] V.A.Fock , Z. Phys.15,126(1930).
- [5] V.Fock,Z.Phys.61,126(1930);62,795(1930).
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929);38,38,(1931).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [8] L .H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, p542 (1927).
- [9] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 6, p602 (1927).
- [10] R. G. Pan and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules , (Oxford).Science Publication), (1989).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136,pp B864-B870, (1964).
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [13] J.Callaway and N.H March.Density functional methods: theory and applications.Solid State Physics,38:135-221,(1984).
- [14] N.Hadjisavvas and A. Theophilou. Rigorous formulation of the Kohn and sham theory. Phys . Rev.A, 30:2183-2186 , 1984.
- [15] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. B23, 5048 (1980).
- [16] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] L.Hedin and B.Lundqvist, J.Phys.C4, 2064(1971).
- [18] J.P. Perdew and Y. Wang , Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [19] J.P. Perdew , J.A.Chevary, S.H.Vosko,K.A.Jackson, M.R.Pedrenson,D.J.Singh and C.Fiolhais , Phys. Rev. B 23, 6671 (1992).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [21] J.P. Perdew, and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [22] J.P. Perdew, in ‘ Electronic Structure of Solids’,Academie Verlag , Berlin, 11 (1991).

# **Chapitre II**

## **La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)**



## II.1. Introduction:

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

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

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [1,2], utilisables, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (*OPW*) [2,3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [4] et la méthode de la fonction de Green de *Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)* [5,6] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [7]: Ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales «*Muffin-Tin*» linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

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

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

### II.2.1. La méthode APW :

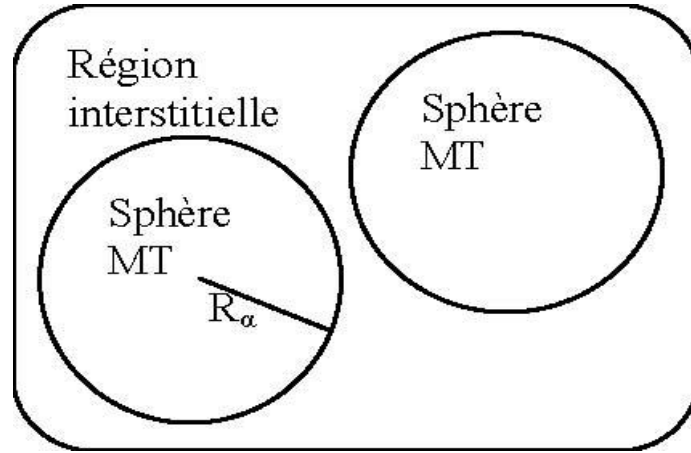
*Slater* expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [4]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (*APW*) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de *Kohn-Sham*.

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

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

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

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle figure 3.1.



**Figure (II.1) :** Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde est de la forme :

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

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

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

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

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

$$\text{de } \textit{Schrödinger} \text{ suivante : } (E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (II-3)$$

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

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

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

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

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

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

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

## II.2.2. Principe de la méthode LAPW :

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

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

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

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

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

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

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

La méthode *LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPW* forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

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

*Takeda et Kubler* [12] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$ , de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard. *Singh* [13] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

### II.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :

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

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

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

### II.2.4. Développement en orbitales locales :

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

#### II.2.4.1. La méthode $LAPW+LO$ :

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

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

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

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

### II.2.4.2. La méthode APW+lo :

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

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

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

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

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

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

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

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

## II.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

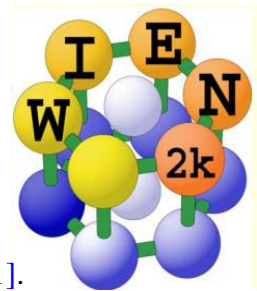
Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [20] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ».

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

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

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

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



## II.2.6. Wien2k:

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode *FP-LAPW*, implémentée dans le code *Wien2k* [21].

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

**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.

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

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

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle *SCF* par la superposition des densités atomiques générées dans *LSTART*. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

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

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

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

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

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

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure 3.2

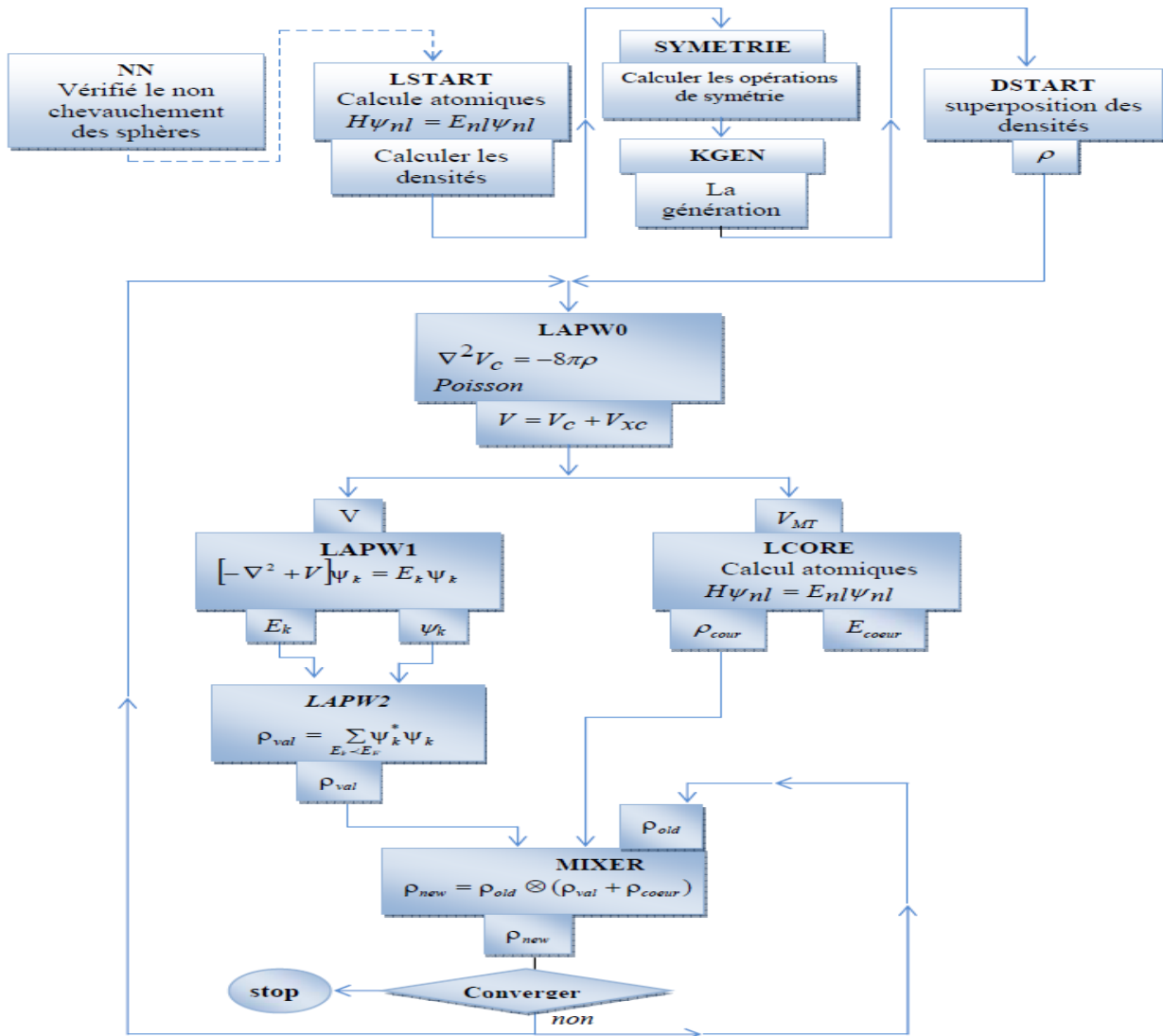


Figure (III.2) : Organigramme du code WIEN 2k [4].



## Références bibliographiques

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [9] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [10] V. Leuwen a citer...REVOIR P.A.M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc. 26(1930)376.
- [11] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [12] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [13] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [14] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [15] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [16] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [17] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [18] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [19] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [20] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [21] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin(1982).

# Chapitre III

# Résultats et

# discussions

### III.1. Détails de calcul :

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio WIEN2K [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2]. On a effectué des calculs semi - relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations suivantes :

1- L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang[3].

2- L'approximation du gradient généralisé (GGA:Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehop [4]. 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 (rayon de coupure) , et en série de Fourier dans la région interstielle avec un cutoff (rayon de coupure)  $R_{mt}^{min} * K_{max}$  (ou  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT,  $K_{max}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

\* Les rayons de Muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de  $R_{mt}^{min}$

que nous avons utilisées pour Rh,Zr représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).

2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

\*Le paramètre de coupure est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

$G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

\* Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

### III.2. Test de convergence :

Il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k [5]. Dans cette méthode il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés.

Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen  $R_{mt}$  et le vecteur  $K_{max}$  ( $R_{mt} \times K_{max}$ , noté  $RK_{max}$ ). Ce produit représente le plus grand vecteur des  $\vec{K}_n$  dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_l^{K_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{K_n} e^{K_n} \quad 0-1$$

Avec  $K_n = G_n + K$

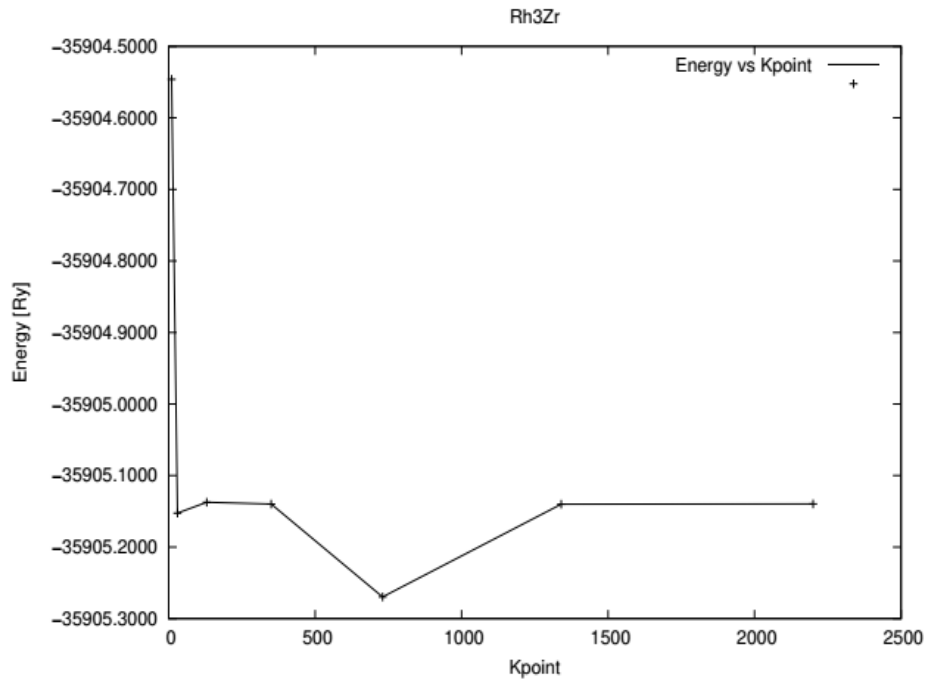
Où  $G_n$  sont des vecteurs du réseau de point  $\vec{K}$  utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire. Le deuxième paramètre est le nombre de point spéciaux  $\vec{K}$  utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale.....). Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux  $\vec{K}$  discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points  $\vec{K}$  doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde. Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre  $R_{mt}^{min} * K_{max}$  et le nombre de points  $k$  assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de  $R_{mt}^{min} * K_{max}$  égale à 7.5 et on varie les valeurs du nombre de points  $k$  allant de 10 à 2500, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace les courbes présentés sur la Figure III.1 et la Figure III.2 de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points  $k$ . Les courbes (Figure III.1, Figure III.2) nous montrent que l'énergie totale converge dans les limites de 1300 points dans la première zone de Brillouin de  $Rh_3Zr$  en utilisant la approximation GGA.

Après la détermination du nombre de points  $k$ , on fixe cette dernière à la valeur de 1300 et on Varie  $R_{mt}^{min} * K_{max}$  de 5 à 10 à pas de 0.5, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace les courbes présentés sur la Figure III.3 et la Figure III.4 de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de  $R_{mt}^{min} * K_{max}$ . Les courbes (Figure III.3, Figure III.4), nous montrent que l'énergie totale converge dans les limites de 7.5 en utilisant la approximation GGA pour le  $Rh_3Zr$ .

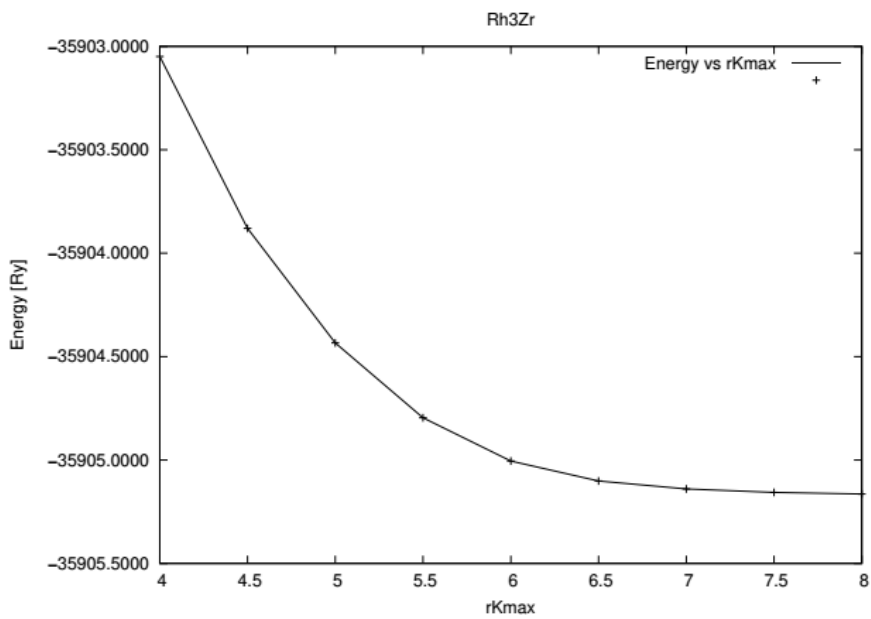
L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur le composé  $Rh_3Zr$  est rassemblé dans le tableau(III.1).

**Tableau (III.1)** Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé  $Rh_3Zr$  dans les deux approximations LDA et GGA

| $R_{mt}$ | $R_{mt}^{min} * K_{max}$ | nombre de points $k$ | $G_{max}$ | $I_{max}$ |
|----------|--------------------------|----------------------|-----------|-----------|
| Rh(2.5)  | 7.5                      | 1300                 | 14        | 10        |
| Zr(2.2)  |                          |                      |           |           |



**Figure (III.1):** Convergence de l'énergie totale de  $\text{Rh}_3\text{Zr}$  en fonction du nombre de points  $k$  dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA.

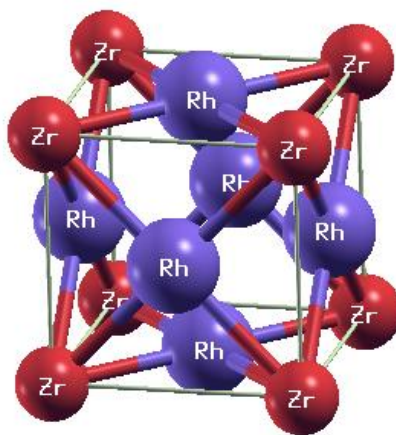


**Figure (III.2):** Convergence de l'énergie totale de  $\text{Rh}_3\text{Zr}$  en fonction du paramètre de Coupe  $R_{mt}^{min} * K_{max}$  en utilisant la GGA

### III.3. Les Propriétés Structurales :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, ...).

Le composé  $Rh_3Zr$  se cristallise dans les conditions ambiantes (température et pression) dans la structure  $Cu_3Au$ , cette dernière appartient au groupe spatial  $Pm\bar{3}m(221)$ , Les atomes Zr se trouve à l'origine (0, 0, 0), les atomes de Rh au (0, 0,5, 0,5). Les paramètres du réseau sont tirés de [8] et sont présentés dans le tableau III-2



**Figure (III.3) :** la structure conventionnelle du  $Rh_3Zr$ .

Pour la détermination des propriétés de l'équilibre 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 (III. 4)** exprime la variation de l'énergie totale de l'état fondamental en fonction du volume avec les deux approximations GGA,LDA pour notre composé  $Rh_3Zr$ .

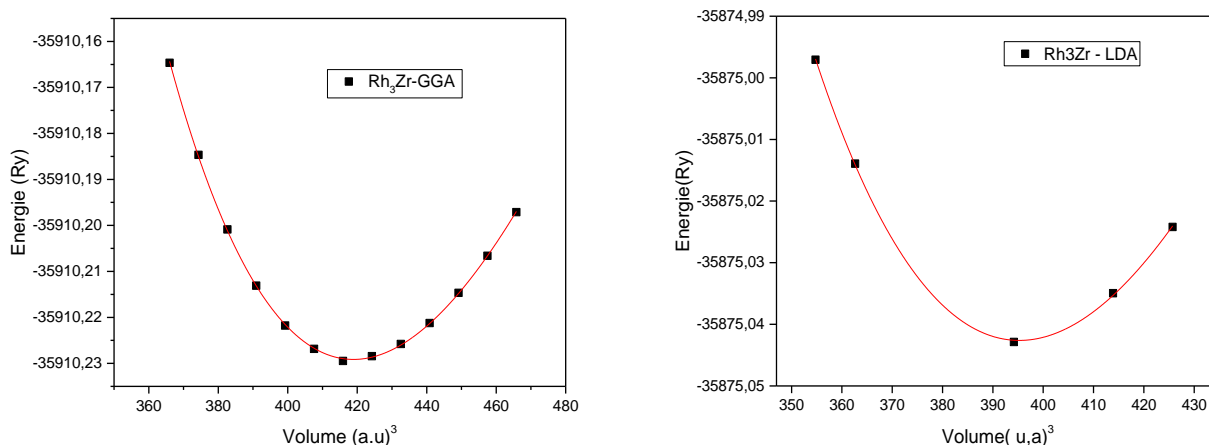
Le paramètre du réseau d'équilibre (a) est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale  $E_{tot}(V)$  en fonction du volume, le module de compressibilité et sa dérivée B' sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale obtenue  $E_{tot}(V)$  en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [6].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (0-2)$$

Où  $E(V)$  représente l'énergie totale en fonction de volume de maille élémentaire  $V$ , et  $V_0$  le volume de la maille primitive à une pression nulle,  $B_0$  et  $B'_0$  sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement. Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{III- 3}$$

Les courbes  $E(V)$  sont représentées dans la **figure III.4**



**Figure: (III. 4) :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Rh3Zr obtenue par les deux approximations LDA et GGA .

|               |     | $a(\text{\AA})$ | B         | B'       |
|---------------|-----|-----------------|-----------|----------|
| Expt          |     | $3.927^a$       |           |          |
| Nos calculs   | GGA | 3.9599          | 219.7209  | 4.7540   |
|               | LDA | 3.8833          | 266.8423  | 4.6118   |
| autre calculs | GGA | $3.95^b$        | $248^b$   | $3.62^b$ |
|               | LDA | $3.88^b$        | $251.6^b$ | $4.78^b$ |

<sup>a</sup>Ref. 7, <sup>b</sup>Ref. 8

**Tableau (III.2) :** Les propriétés structurales du Rh3Zr : constante du réseau  $a$  ; le module de compressibilité B, son dérivé B'.

Dans le tableau (III.2) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de réseau  $a$ , le module de compression B et sa dérivé B', calculées de façon ab- initio en utilisant la LDA, et la GGA.

Nous avons aussi inclus dans le tableau (III.2) les valeurs expérimentales et d'autres calculs théoriques afin de faciliter la comparaison. On constate que la GGA surestime les paramètres de maille et sous-estime le module de compression. L'approximation LDA, à l'inverse de la GGA, sous-estime les paramètres de maille mais surestime le module de compression. Et nous pouvons conclure que, dans notre cas la GGA est plus efficace que la LDA.

### III.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.

#### III.4.1. Les structures de bandes :

La relation de dispersion  $E(K)$  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 (Rh3Zr) 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 d'abord le graphe de dispersion représenté sur la **figure(III.5)**, 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.

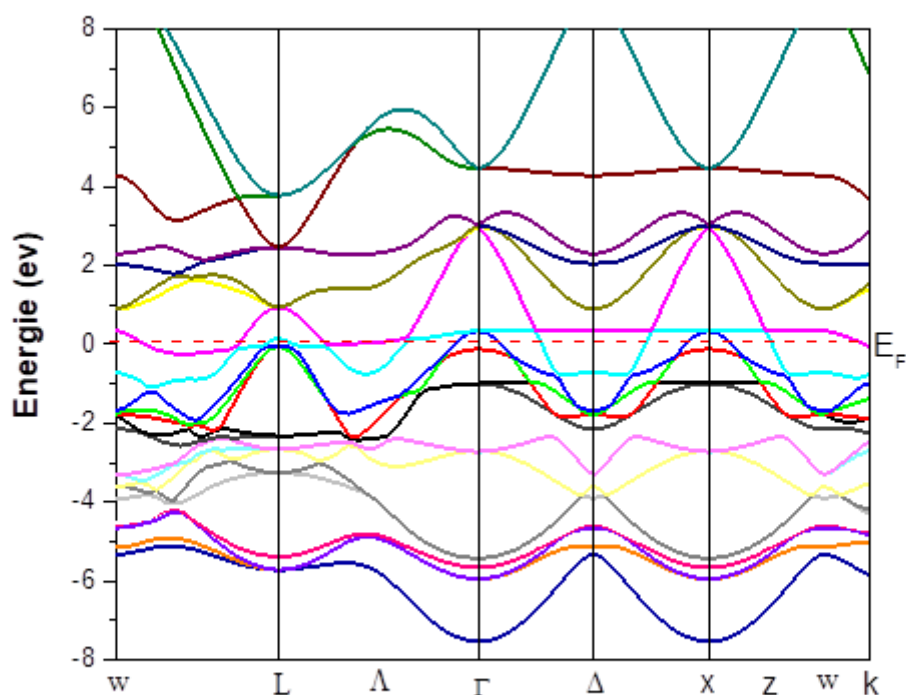


Figure (III.5) : La structure de bande électronique de Rh3Zr



### III. 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 :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (III-4)$$

Où  $g^{out}(E)$  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 représente sur la figure (III.6). Il y'a une forte interaction entre les états Rh-d et Zr-4d au-dessous du niveau de fermi entre  $[-5,0]$  conduit à la liaison covalente Rh<sub>3</sub>Zr. d'après les bandes d'énergie et le dos, on peut conclure qu'une forte hybridation entre les électrons Zr-4d et Rh-d peut conduire à un transfert de charge entre Zr et Rh.

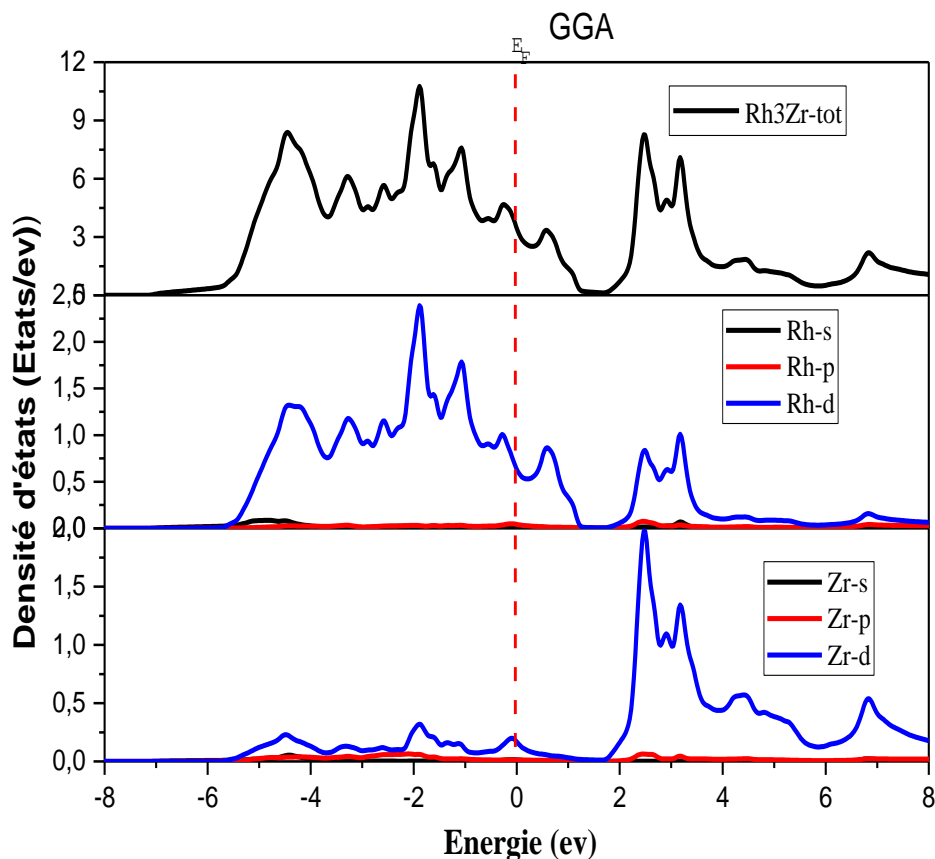


Figure (III.6) : la densité d'états électroniques du Rh<sub>3</sub>Zr

## References bibliographiques

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864. J. P. Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [3] J. P. Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [4] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [5] 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). (ISBN3-9501031-1-2).
- [6]. Slater, J., *JC Slater, Phys. Rev. 49, 537 (1936)*. Phys. Rev., 1936. **49**: p. 537.
- [7]. Y. Yamabe-Mitarai et al., Scri. Mat. 36, 393 (1997).
- [8]. M. Ould Kada, T. Seddik, A. Sayede, R. Khenata, A. Bouhemadou, E. Deligoz, Z.A. Alahmed, S. Bin Omran, D. Rached, Int. J. Mod. Phys. B, **28**, 1450006 (2014).

# **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

أجرينا حسابات أولية على الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب ( $Rh_3Zr$ ) باستخدام الطريقة الخطية للموجات المستوية المعززة والخطية (FP-LAPW) استنادا الى نظرية (الكثافة الوظيفية (DFT) التي تم تنفيذها من خلال برنامج WiEn2K ويتم التعامل مع كمون التبادل والترابط بواسطة تقريب التدرج المعمم (GGA) تم تحديد معلمات التوازن: معامل الشبكة ، وحدة الانضغاطية ومشتقتها بواسطة التقريرين (LDA و GGA). نتاج دراستنا للخصائص البنيوية والإلكترونية تتوافق مع القيم التجريبية و حتى من الحسابات الأخرى

كلمات البحث: LDA, GGA, FP-LAPW , DFT, البنية الإلكترونية

---

### Résumé

Nous avons effectué des calculs ab initio sur les propriétés structurales, électroniques de composé ( $Rh_3Zr$ ) en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW basés dans le formalisme de la théorie de la fonctionnel de la densité la DFT, implémentée dans le code WiEn2K. Dans cette approche l'approximation GGA 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 LDA). Les résultats de notre étude des propriétés structurales et électroniques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales même qu'avec d'autres calculs

**Mot clés :** Ab initio,DFT, FP-LAPW , GGA,LDA.

---

### Abstract

We performed ab initio calculations of the structural electronic of ( $Rh_3Zr$ ) compound using the linear method and linearized augmented plane wave FP-LAPW based on the formalism of the theory of density functional DFT, implemented in the WiEn2K code. In this approach, the approximation (GGA) (generalized gradient approximation) and (LDA), 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 LDA). The results of our study of the structural and electronic properties are in good agreement with the experimental and with other calculations

**Key words:** Ab initio,DFT, FP-LAPW , GGA,LDA.