



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



Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences et de la Technologie

# Mémoire

de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
De Master académique en

Filière : **physique**

Spécialité : **Nano Physique**

Présentée par :

- **Teboul Karima**

## **Effet des cations A sur les propriétés électroniques et magnétiques des composés $ACl_3$ ( $A = Gd, Cr$ ) étude du premier principe**

Soutenu le, 24/06/2021

**Devant le Jury :**

Mr.DahmaneFethallah	<b>Président</b>	MCA	Univ-Tissemsilt
Mr.Azzouz Mohamed	<b>Directeur de Mémoire</b>	MCB	Univ-Mostaghanem
Mr.Boumia Lakhdar	<b>Examineur</b>	MCA	Univ-Tissemsilt

**Année universitaire : 2020-2021**



# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon modérateur de mémoire, le Dr Mohamed Azzouz, pour le temps qu'il a consacré à me fournir les outils méthodologiques de base pour mener cette recherche. Sa suggestion m'a beaucoup stimulé et m'a donné l'opportunité de me distinguer. Le bon sujet présenté par mon professeur a nourri ma réflexion et m'a donné une profonde réflexion. Alors merci beaucoup.

Je remercie particulièrement mes professeurs : Dr. Lakhdar Boumia et Dr. Dahmane Fathallah, pour m'avoir tendu la main afin que je puisse mener à bien mon travail de terrain.

Je remercie également ma famille : Ma mère, Mon père, Mon marie , Mes sœurs et Mes frères pour votre soutien constant et me donner l'espoir.

Merci aussi beaucoup à mes camarades de classe « Master 2 Nano Physique » , notamment Razika et Amel, et je n'oublie pas non plus ma petite prof et amie Zahra, qui ne m'a pas épargné tout ce dont j'avais besoin.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous les chercheurs et spécialistes, qui ont pris le temps d'échanger sur mon sujet car ces échanges m'aident à avancer dans mon analyse.



## I.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

### I.1.1. Introduction :

La résolution des problèmes quantiques constitués par les systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides) et traités dans la branche de la matière condensée est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices (mais rigoureuses) de manière à permettre une description microscopique des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes en question, à travers leurs mouvements électroniques. En fait, le traitement exact des systèmes quantiques réels est le plus souvent confronté au problème du nombre important de variables (électroniques et nucléaires) les caractérisant et rendant leur résolution exacte une tâche quasiment impossible à réaliser.

L'une des techniques adoptées pour surmonter ce type de problèmes cruciaux est le recours à des approximations des systèmes réels complexes par des systèmes voisins de moindre complexité, des corrections sont par la suite apportées aux solutions approximatives résultantes de manière à mieux les concorder avec les données expérimentales. La seule difficulté susceptible d'être soulevée est celle liée au choix approprié des approximations à mettre en œuvre ainsi qu'à celui de la base des fonctions d'essai à appliquer, des choix entièrement dépendant de la nature des problèmes à résoudre.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes: L'approximation adiabatique (*Born-Oppenheimer*) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en *Hartree-Fock* se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales monoélectronique, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

## I.1.2. Description des états électroniques :

### I.1.2.1. Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde :

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation des particules (les électrons ; les noyaux..) à l'origine de leurs propriétés. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires.

Les propriétés d'un système en mécanique quantique peuvent se déduire des fonctions d'onde  $\Omega$  de l'équation de Schrödinger dépendant des positions électroniques  $r = \{r_1, \dots, r_n\}$  et nucléaires  $R = \{R_1, \dots, R_m\}$ . Ces fonctions d'onde sont des vecteurs normalisables d'un espace de Hilbert.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}|\Omega(r, R)\rangle = \varepsilon|\Omega(r, R)\rangle \quad \text{I. 1}$$

### I.1.2.2. Construction de l'opérateur hamiltonien :

La résolution d'une équation de Schrödinger écrite avec un Hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés "ioniques" et "électronique":

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad \text{I. 2}$$

Où  $\hat{T}_{\text{noy}}$  et  $\hat{T}_e$  sont les operateurs d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_{\text{noy}} = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad \text{I. 3}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad \text{I. 4}$$

Les opérateurs des énergies potentielles électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad \text{I. 5}$$

$$\hat{V}_{e-\text{noy}} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \quad \text{I. 6}$$

$$\hat{V}_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad \text{I. 7}$$

Les indices  $i = (1 \dots N)$  et  $A = (1 \dots M)$  sont adoptées de manière à distinguer les grandeurs électroniques et les grandeurs nucléaires. Vu le nombre élevé de degrés de liberté ( $3N+3M$ ) et d'interactions mises en jeu dans ce type des problèmes, leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser [1]. L'une des solutions préconisée est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [2].

### I.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante (Figure I.1).

A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à  $N$  électrons +  $M$  noyaux, à la résolution de l'équation pour un système à  $N$  électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur  $V_{\text{ext}} = V_{\text{noy-noy}}$ ).

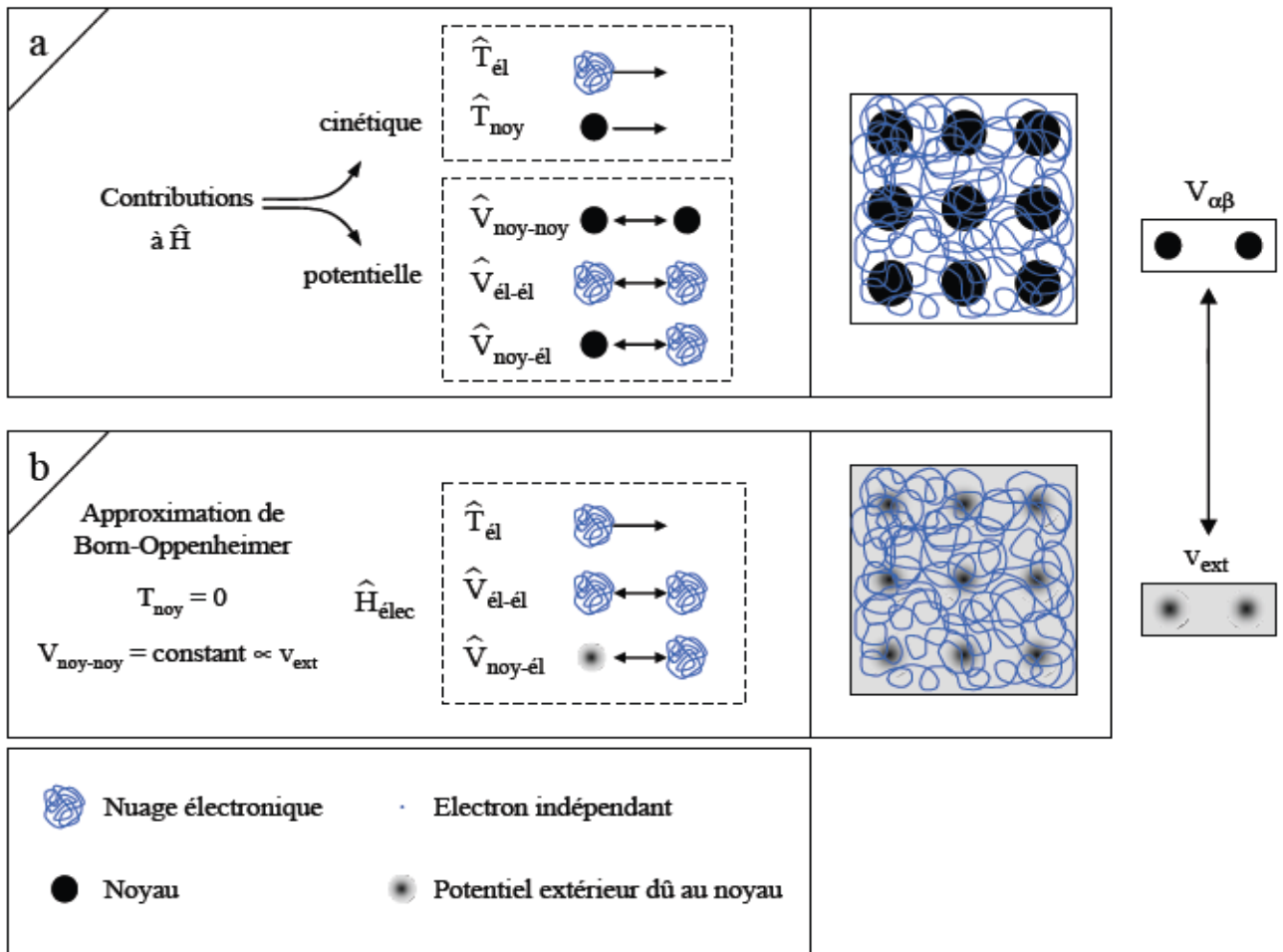
L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type monoélectronique ( $T_e$  et  $V_{\text{noy-e}}$ ) et biélectronique ( $V_{e-e}$ ):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}} \quad \text{I.8}$$

Soit :

$$\hat{H} = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Zne^2}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad \text{I.9}$$

Il est à noter que les deux représentations  $N$  électrons en interaction +  $M$  noyaux et  $N$  électrons en interaction dans le potentiel extérieur (dû aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel.



**Figure I.1:** Passage d'un problème à (N électrons + M noyaux) à N électrons.

**I.1.3.1. Le problème mono-électronique :**

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer séparant le mouvement des noyaux de celui des électrons, une description complète d'un système quantiques à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondant :  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps,  $H\Psi = E\Psi$  ; mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'un système d'équations de Schrödinger comprenant un nombre d'équations différentielles simultanées de l'ordre de  $10^{23}$  (les calculs pouvant s'effectuer sur une mole de matière, le nombre d'Avogadro N étant  $6.02 \cdot 10^{23}$ ).

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.8) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

#### I.1.4. Approximation de Hartree (électrons libres) :

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\dots\Psi_N(r_N) \quad \text{I.10}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, où les particules sont considérées comme indépendantes ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin donc, la répulsion inter-électronique de l'Hamiltonien est omise. La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au principe de Pauli qui exige le changement de signe de  $\Psi$  quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique, et représenté sous la forme suivante :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad \text{I.11}$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

##### I.1.4.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange :

Le principe d'exclusion de Pauli est la conséquence directe de cette antisymétrie. Il implique que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin. Elle est illustrée par un espace entourant l'électron dans la distribution des spins parallèle qualifié de trou de Fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron, une charge équivalente à  $+\frac{1}{2}e$  est exclue. Ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange :  $E_{\text{ech}}$ . Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment.  $E_{\text{ech}}$  est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de Hartree-Fock (HF).





travaux de Thomas [5] et Fermi [6]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en *leitmotiv* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière (*cf.* précédemment) mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [7]. On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou, à la limite, de six coordonnées si l'on considère deux populations de spin ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour  $N$  électrons celle-ci dépendrait de  $3N$  variables pour un système sans spin, et de  $6N$  variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

### I.1.6.1. L'approche de Thomas-Fermi :

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en ce sens que toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique.

Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en volumes élémentaires  $d^3r$  (soit implicitement  $dv$ ), dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Afin de rester dans cette limite, le potentiel effectif  $v_{\text{eff}}$  doit être une fonction qui varie lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi  $\frac{1}{k_F}$ , c'est-à-dire devant rester dans le domaine des vecteurs d'onde inférieurs à la norme  $k_F$ .

Le potentiel est défini par l'action des noyaux :

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{\text{nuc}}}{|\mathbf{r}|} \quad \text{I.14}$$

Ainsi que par l'action électrostatique des électrons en  $r_2$  sur ceux en  $r_1$ . S'agissant ici de deux électrons 1 et 2 :

$$v_{\text{eff}} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ee}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad \text{I.15}$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique, le terme d'énergie potentiel dû à  $v_{\text{ext}}$  étant quant à lui à un centre ou mono-électronique (il faut ici noter le parallèle avec la remarque formulée dans l'approche de Hartree) :

$$E_0 = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{I.16}$$

En effet,  $v_{\text{ee}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  donne un terme bi-électronique, difficile à calculer :

$$v_{\text{ee}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_2 \quad \text{I.17}$$

Pour ce faire, le remplacement de ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques a été tentée par Thomas et Fermi. Cette intégrale s'écrit :

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad \text{I.18}$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de *Hartree* (I.17) mais ce ne fut pas une issue satisfaisante pour la solution du problème car  $J_{12}[\rho]$  ignore l'influence réciproque de la position instantanée des électrons et donc les effets d'échange-corrélation.

### I.1.6.2. La méthode $X_\alpha$ :

Le précédant aux approches modernes basées sur la DFT est sans aucun doute la méthode  $X_\alpha$  de Slater formulée en 1951 [8]. Elle est développée comme une solution approchée aux équations de HF. Dans cette méthode l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) d^3r \quad \text{I.19}$$

L'énergie d'échange  $E_{x\alpha}[\rho]$  est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre  $\alpha$  a été optimisé empiriquement pour chaque atome [9,10] et sa valeur se situe entre 0.7 et 0.8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement  $\frac{2}{3}$  [11].

Avec la méthode  $X_\alpha$ , Slater [8] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance  $\frac{1}{3}$  de la densité électronique  $\rho(r)$ . Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [12]), est donné par :

$$V_x(r) = -\frac{2}{3}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r)\right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.20}$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock, simplicité due au fait qu'il est local. Deuxièmement, il a été démontré [13] qu'il contient une partie de la corrélation, d'où sa supériorité par rapport à la méthode HF. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70. Les deux méthodes type DFT décrites ci-dessous se basent sur l'hypothèse que l'énergie peut s'exprimer en termes de la densité électronique du système. La preuve de cette assertion ne vient qu'en 1964 avec la première formulation de la DFT avec Hohenberg et Kohn [14].

### I.1.7. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\psi$ ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $R^3$ , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à  $3N$  variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique ( $\rho$ ).

#### I.1.7.1. La densité électronique $\rho$ :

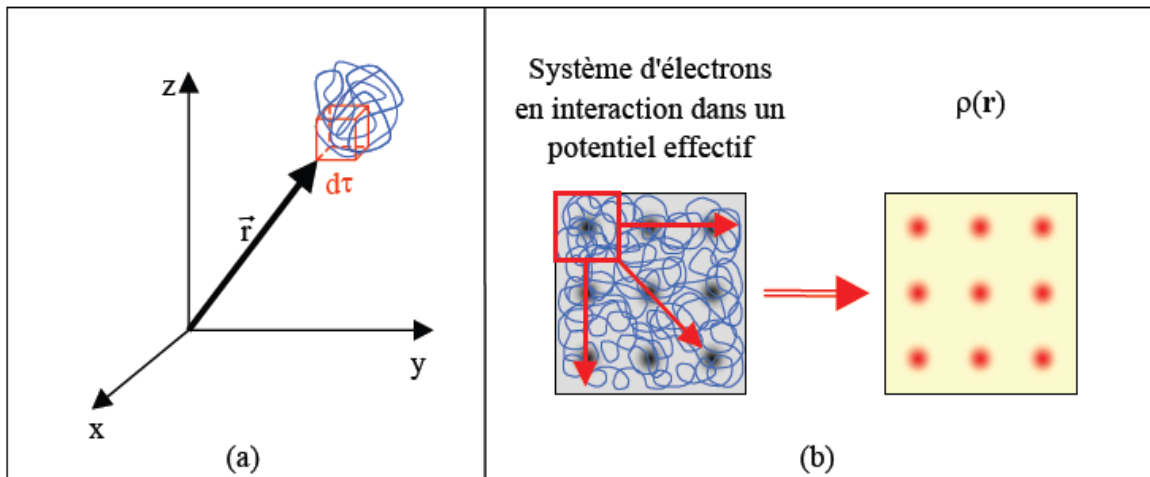
Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur (**Figure I. 2**) que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r).dr = N \end{array} \right. \quad \text{I.21}$$

En résumé, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer,  $\rho(r)$  est définie dans l'espace physique à trois dimensions alors que  $\psi$  est définie dans l'espace de configuration à  $3N$  dimensions.

Finalement, il peut être remarqué que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'information pour décrire le système (**Figure I.2b**), tandis que  $\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines

ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique[15].L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées (Thomas-Fermi, $X_\alpha$ ).Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.



**Figure 1.2:** Définition de la densité électronique (représentation schématique)

### I.1.7.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [14] a démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  au lieu de sa fonction d'onde. Elle s'écrit sous la forme :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{I.22}$$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien  $H$  (équation I.8), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle  $E[\Psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  fixe complètement l'hamiltonien  $H$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Alors, ce théorème consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Puisque  $N$  fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  détermine également de façon unique la

fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. L'équation (I.22) nous pouvons la réécrire en séparant les parties dépendantes du système ( $N, V_{\text{ext}}$ ) de celles qui ne le sont pas :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{e-n}[\rho(r)] \quad \text{I.23}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) \cdot V_{\text{ext}}(r) \cdot dr \\ F[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \end{array} \right. \quad \text{I.24}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) \cdot V_{\text{ext}}(r) \cdot dr \\ F[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \end{array} \right. \quad \text{I.25}$$

Où :  $V_{\text{ext}}(r)$ : est le potentiel extérieur.

$F[\rho(r)]$ : est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F[\rho(r)]$ . Cette nouvelle fonctionnelle contient, l'énergie cinétique électronique  $T_e[\rho(r)]$  et l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons  $V_{e-e}[\rho(r)]$ .

Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire  $V_{e-e}[\rho(r)]$  de la partie classique, l'énergie de Hartree  $V_{e-e}^{\text{cla}}[\rho(r)]$  :

$$V_{e-e}^{\text{cla}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \cdot \rho(R)}{r - R} dr \cdot dR \quad \text{I.26}$$

### I.1.7.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, le second théorème de Hohenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise  $F[\rho(r)]$ .

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad \text{I.27}$$

Par conséquent, si cette fonctionnelle universelle est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho(r)]$ .

En résumé: Premièrement, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Deuxièmement, l'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

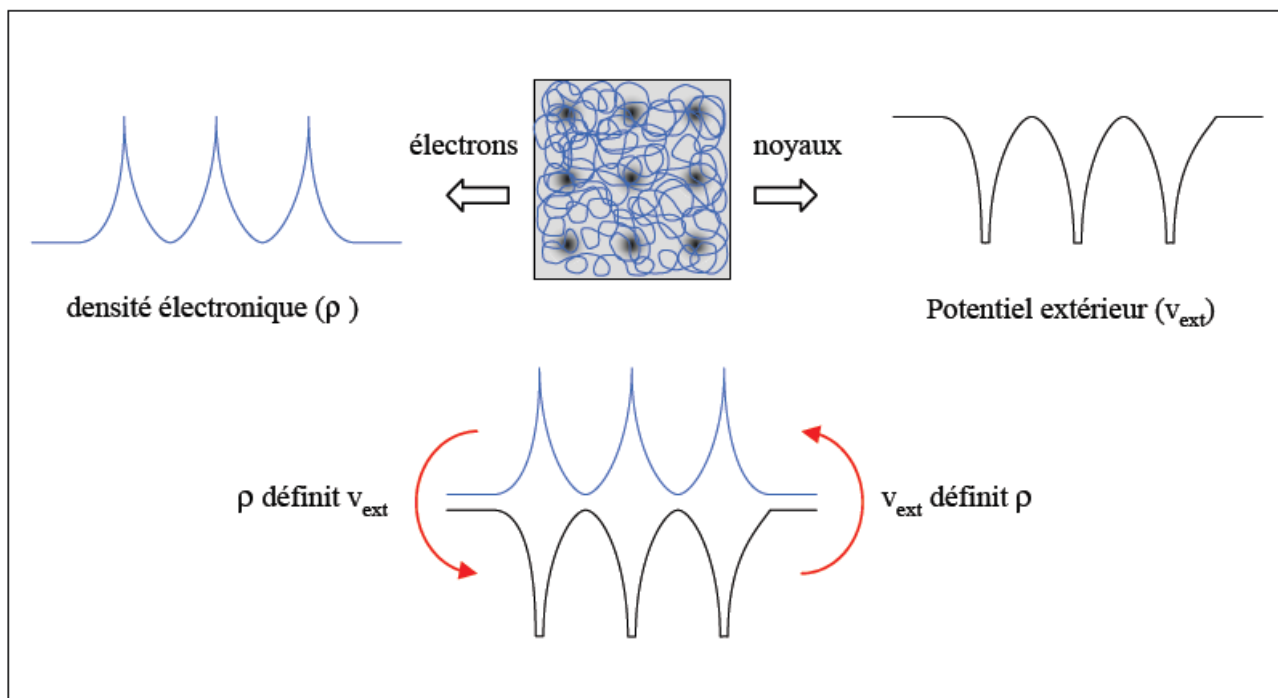


Figure I.3:Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

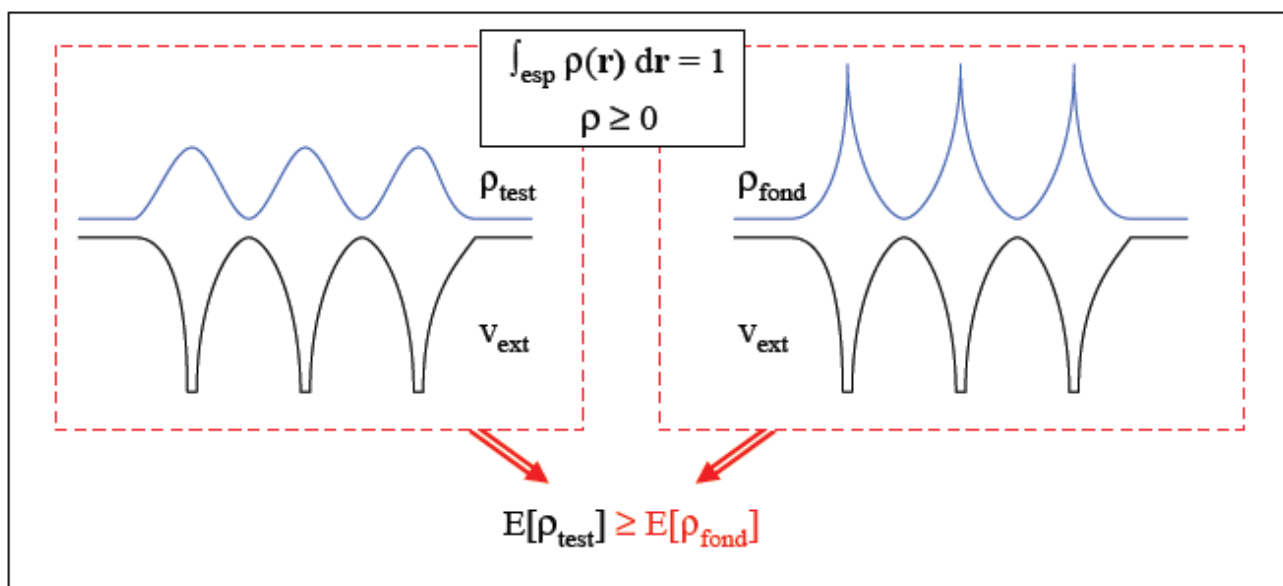


Figure I. 4:Second théorème de Hohenberg et Kohn.

**I.1.7.4.Traitement de l'échange et de la corrélation :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  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, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

L'énergie d'échange et corrélation regroupe donc les termes cinétiques électrostatiques non-classiques  $T_e^{dep}$  et  $V_{e-e}^{ncla}$ . Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions interélectroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans  $E_{xc}$ . La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés [16].

#### **I.1.7.5. Trous d'échange et de corrélation :**

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron [17]. Le trou d'échange et corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit.

#### **I.1.7.6. 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 au point  $\vec{r}$ .
- La densité  $\rho(r)$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .



Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(r)]$  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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad I.28$$

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

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

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad I.29$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et l'approximation de la densité locale doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad I.30$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad I.31$$

Où :  $\varepsilon_x[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(r)]$  : 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 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -0.4581/r_s \\ \rho = \left( \frac{4\pi r_s^3}{3} \right)^{-1} \end{array} \right. \quad I.32$$

Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad I.33$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [18], et a été donnée par Perdew et Zunger [19] par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad \text{I.34} \\ \varepsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(r)] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad \text{I.35} \end{array} \right.$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [20], Hedin et Lundqvist [21] et Perdew et Wang [22].

#### I.1.7.7. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de l'approximation de la densité locale 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  $|\nabla\rho(r)|$ . Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(r)]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de  $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(r)]$  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 :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad \text{I.36}$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  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 [23,24] 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) [25] et Perdew et al (1996) [26] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [27] et Perdew [28].

#### I.1.7.8. Equations de Kohn-Sham pour une particule :

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales Kohn-Sham, on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma (**Figure I.5**) comme un arbre des possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette mémoire, les calculs ont été principalement effectués selon la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW), il existe d'autres méthodes comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'orbital Muffin Tin linéaire (LMTO), qui ont été également employées pour l'étude de matériaux durs basés sur le carbone. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité. L'utilisation explicite d'une base peut être évitée en construisant les orbitales Kohn-Sham en effectuant une résolution numérique sur des grilles des équations différentielle Cependant, il est important de noter que presque toute les approches qui ont été proposées pour les solides (y compris les méthodes pseudo-potentiels et LAPW) se basent sur une méthode d'expansion d'une base d'orbitales Kohn-Sham sont de la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad \text{I.37}$$

Où  $\Phi_j(r)$  : sont les fonctions de base.

$C_{ij}$  : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham 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'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la (**Figure I.6**). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad \text{I.38}$$

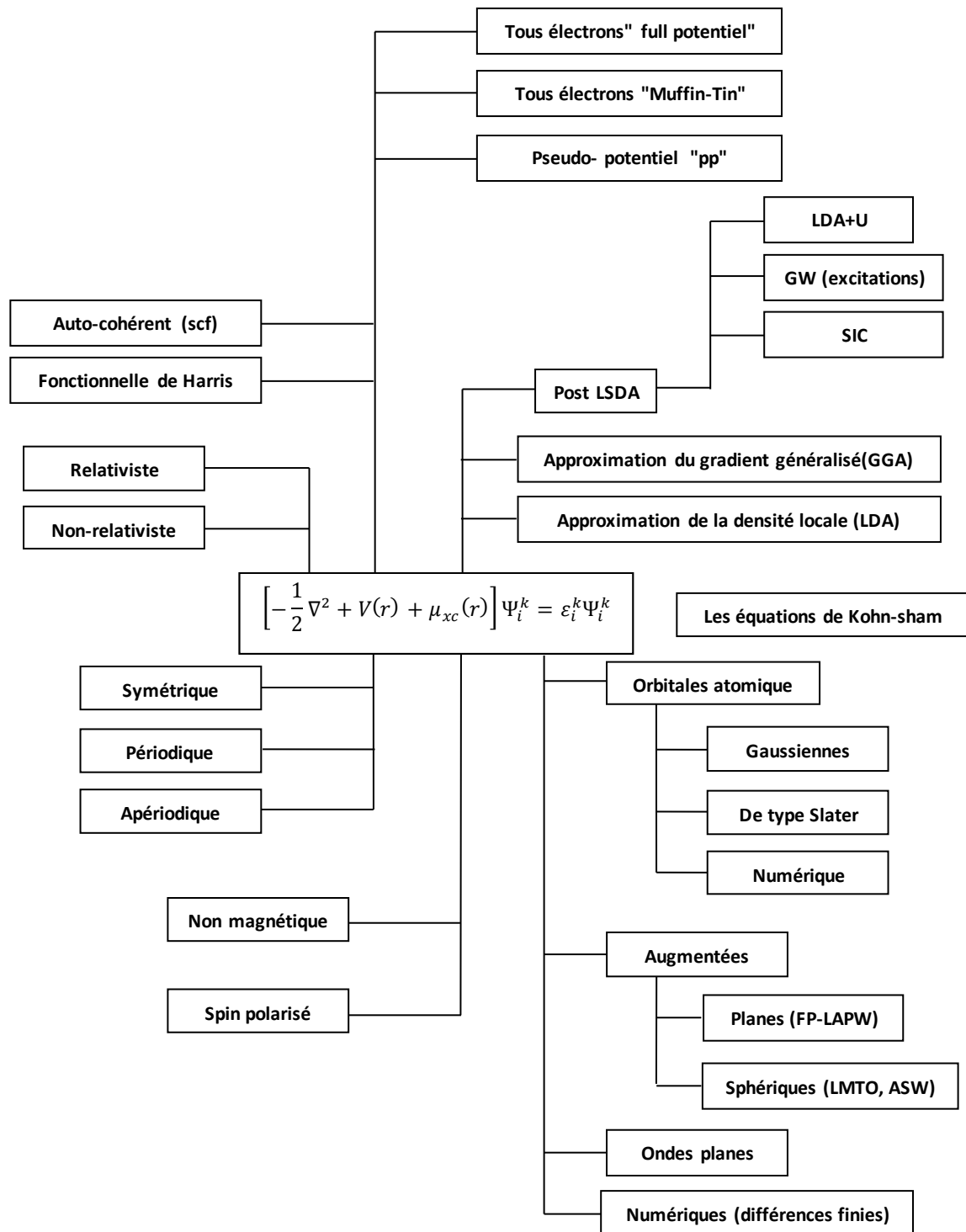
Où  $H$  : représente la matrice Hamiltonienne.

$S$  : La matrice de recouvrement.

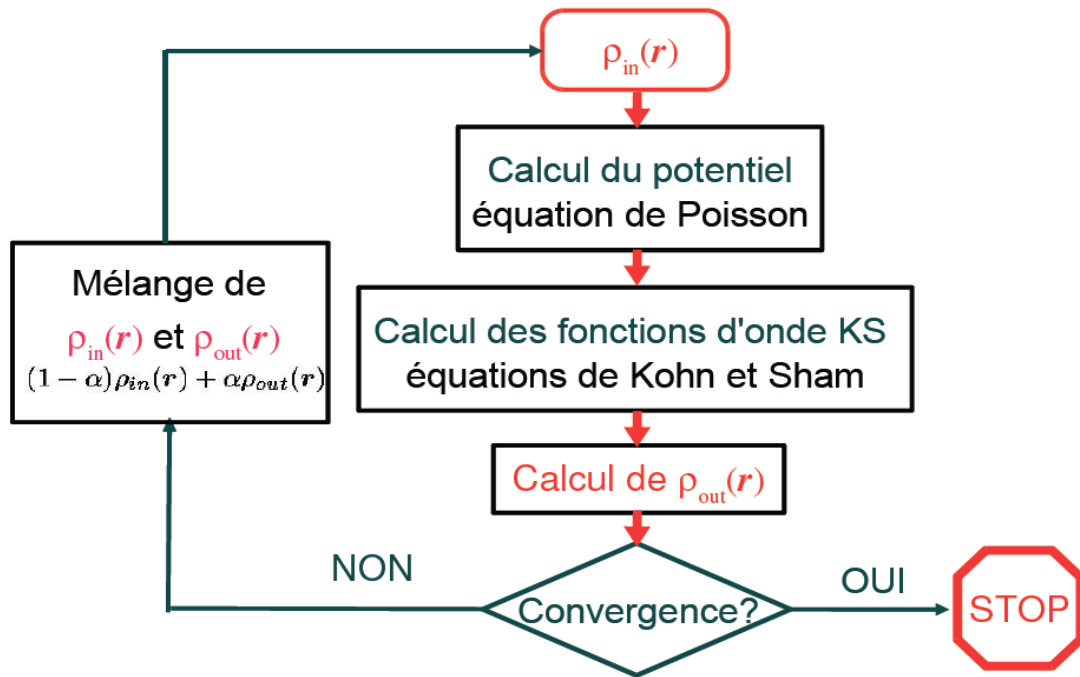
Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad \text{I.39}$$

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



**Figure 1.5:** représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.



**Figure I.6:** Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

### I.2.1. 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.

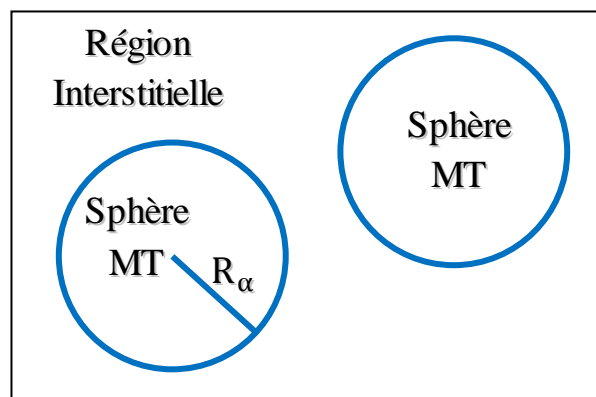
Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [29,30], utilisables, par exemple, pour les bandes  $d$  des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [30,31] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractères- $p$  des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [32] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [33,34] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [35]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### I. 2. 2. La méthode APW :

Slater expose la méthode des ondes planes augmentées (APW : augmented plane wave) dans son article [32]. Au voisinage d'un 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 muffin-tin de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés 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 muffin-tin et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I.7).



**Figure I.7:** Potentiel Muffin-Tin

Alors la fonction d'onde  $\Psi(r)$  est de la forme :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.40}$$

Où :  $R_\alpha$  : représente le rayon de la sphère muffin-tin.

$\Omega$ : est le volume de la cellule.

$A_{lm}$  : sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_1(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r U_1(r) = 0 \quad \text{I.41}$$

Où :  $V(r)$  : représente le potentiel muffin-tin.

$E_1$  : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I.41) sont orthogonales à tout état de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [35] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{I.42}$$

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

Le recouvrement construit en utilisant l'équation (I.42) 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  $E_1$  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  $\Psi(r)$  à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{I.43}$$

L'origine est pris 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  $E_1$  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  $E_1$ . En conséquence, l'énergie  $E_1$  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 (I.43). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, 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 [36] et par Andersen [35]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### I.2.3. La méthode LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearised Augmented Plane Wave), développée par Andersen [35], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [32-37] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [38]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [39] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin (MT), développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{i.k.r} & \text{à l'extérieure la sphère} \end{cases} \quad \text{I.44}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (Full-Potential LAPW).

### I.2.4. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-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  $\dot{U} Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (I.42) et la fonction  $\dot{U}(r) Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{I.45}$$



Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_1$  et  $\dot{U}_1$  assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)\cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_1(r) + B_{lm} \dot{U}_1(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.46}$$

Sachant que les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_1$  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. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_1$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction  $U_1$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_1$  et de l'énergie  $E_1$ .

$$U_1(E, r) = U_1(E_1, r) + (E - E_1)\dot{U}_1(E, r) + O[(E - E_1)^2] \quad \text{I.47}$$

Où :  $O[(E - E_1)^2]$  : représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_1)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_1)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_1$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_1$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_1$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère muffin-tin ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [40] 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  $E_{i1}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{11}$  proche de  $E_{12}$ , 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 [41] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### **I.2.5. 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 muffin-tin. 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 la même  $l$ .

### **I.2.6. Construction des fonctions radiales :**

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

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

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

**I.2.6.1. Les Fonctions radiales non relativistes :**

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(r)$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] rU_l(r) = 0 \quad \text{I.48}$$

Où :  $V(r)$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère muffin-tin pour  $l = 0$ . La condition aux limites  $rU_l(0) = 0$  ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

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

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère muffin-tin:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad \text{I.50}$$

$U_l$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (I.46) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E_l U_l = U_l \quad \text{I.51}$$

En utilisant la condition de normalisation (I.47), il apparaît immédiatement que la fonction  $U_l$  et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad \text{I.52}$$

La fonction  $\dot{U}_l$  est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l(r) dr \quad \text{I.53}$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad \text{I.54}$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} U_l'(E, r) = \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \\ \dot{U}_l(E, r) = \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \end{cases}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$ . Avec cette normalisation on peut développer  $U_l$  sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad \text{I.55}$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_1(r)$ , soit  $\|\dot{U}_1\|$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_1$ . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [35] quand :

$$\|\dot{U}_1\| |E_1 - E| \leq 1 \quad \text{I.56}$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_i$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de  $U_1(r)$ .

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [42].

### I.2.6.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relatives sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des  $k$  points [43].

La modification relativiste consiste à remplacer (I.49) et (I.50) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [43] (voir aussi Rosicky [44], Wood et Boring [45], Takeda [46], Macdonald [47]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad \text{I.57}$$

Avec les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\begin{cases} \alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \\ \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{cases} \quad \text{I.58}$$

Si  $\psi$  sont les vecteurs propres de  $H_D$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\phi$  et  $\chi$  :

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad \text{I.59}$$

Où :  $\Phi$  est appelé la grande composante de la fonction d'onde.

$\chi$  est appelé la petite composante de la fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\chi \quad \text{I.60}$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad \text{I.61}$$

À partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad \text{I.62}$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad \text{I.63}$$

$$\text{Avec: } \begin{cases} pV = Vp - i\hbar\nabla V \\ (\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \end{cases}$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\Phi$  :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla\nabla\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad \text{I.64}$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (I.24) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad \text{I.65}$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. À cause de ce dernier terme,  $\psi$  n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\Psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \text{I.66}$$

Et on a les fonctions  $f_k$  et  $g_k$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \\ \frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\left(\frac{k-1}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \end{array} \right. \quad \text{I.67}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \\ \frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\left(\frac{k-1}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \end{array} \right. \quad \text{I.68}$$

Avec :

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad \text{I.69}$$

Où :  $k$ : est le numéro quantique relativiste donné par  $l$  et  $j$ ,

$\chi_{k\mu}$  : est l'opérateur de spin,

$M$  : est la masse.

$c$  : est la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées **(I.65)** et **(I.66)** donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[ g''_k + \frac{2}{r}g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2}g_k \right] - \frac{V'g'_k}{4M^4c^2} + Vg_k - + \frac{\frac{k+1}{r}V'g'_k}{4M^4c^2} = Eg_k \quad \text{I.70}$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k = l$  ou  $k = (l + 1)$ ) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [\[43\]](#) (voir aussi Rosicky [\[44\]](#), Wood et Boring [\[45\]](#), Takeda [\[46\]](#), Macdonald [\[47\]](#)) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\Phi_k \equiv \frac{1}{2Mc}g'_k \quad \text{I.78}$$

Cette équation qui donne, compte tenu de l'équation **(I.66)**

$$f_k = \Phi_k + \frac{1}{2Mc r}(k + 1)g_k \quad \text{I.79}$$

A partir de l'équation **(I.68)**, en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g'_k$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\Phi'_1 = -\frac{2}{r}\Phi_1 + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c}(V - E) \right] g_1 \quad \text{I.80}$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice  $k$  par  $l$ . Les équations **(I.78)** et **(I.79)** forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (I.64) devient :

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1 \chi_{k\mu} \\ -i \left( -\Phi_1 + \frac{(k+1)}{2Mc r} g_1 \right) \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \text{I.81}$$

D'où l'équation (I.72), écrite avec les nombres quantiques  $l_m$  devient:

$$\Psi_{l_m s} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1 Y_{l_m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g_1 + \frac{1}{r} g_1 \sigma_r L \right) Y_{l_m} \chi_s \end{bmatrix} \quad \text{I.82}$$

Où :  $\chi_s$  : est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (I.79) et (I.80) Louks [48] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_1 = r g_1 \\ Q_1 = r c \Phi_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P'_1 = 2M Q_1 + \frac{1}{r} P_1 \\ Q'_1 = -\frac{1}{r} Q_1 + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_1 \end{cases} \quad \text{I.83}$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[ l(l+1) + 1 - \left( \frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{1/2} - 1}{\frac{2Z}{c}} \quad \text{I.84}$$

Le terme de spin-orbite  $\left( \frac{V}{4M^2 c^2} \right) (k+1)p$  est alors ajouté à l'équation (I.83). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\begin{cases} \dot{P}'_1 = 2(M\dot{Q}_1 + M\dot{Q}_1) + \frac{1}{r} \dot{P}_1 \\ \dot{Q}'_1 = -\frac{1}{r} \dot{Q}_1 + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_1) \right] \dot{P}_1 - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_1 \end{cases} \quad \text{I.85}$$

On détermine les composantes  $g_1$  et  $f_1$  à partir des solutions de  $P_1$  et  $Q_1$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans première équation (I.83) par  $g_1^2 + f_1^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_1$  disparaît et il ne reste plus que la composante  $g_1$  et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms|H|l'm's'\rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms|l'm's'\rangle + \delta_{u'} \int d^3r \frac{g_1^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V'\right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma.L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad \text{I.86}$$

Où, la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms|l'm's'\rangle = \delta_{u'} \left( 4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_1 - S_1 \int d^2r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma.L Y_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad \text{I.87}$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} N_1 = \int dr r^2 \left\{ g_1^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_1'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_1^2 \right] \right\} & \text{I.88} \\ S_1 \equiv \int dr r^2 \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \left( 2g_1 g_1' + \frac{1}{r^2} g_1^2 \right) & \text{I.89} \end{cases}$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (I.86) et (I.87) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

### I.2.6.3. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ :

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

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

$$\Phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad \text{I.90}$$

$$\text{Avec : } k_n \equiv k + k_n$$

Cette équation peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères muffin-tin.

$$\Phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_1) + B_{lm} \dot{U}_l(E_1)] Y_{lm}(r) \quad \text{I.91}$$

Où :  $\Omega$ : est le volume de la cellule.

$k$  : est le vecteur d'onde.

$k_n$  : est un vecteur du réseau réciproque.



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

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

$$\Phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad \text{I.92}$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_{lm}(k_n) \\ a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l \left(\frac{d}{dr}\right) j_l(k_n R_\alpha) - \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left(\frac{dU_l}{dr}\right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) \right]} \\ B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_{lm}(k_n) \\ b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U_l (d/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left(\frac{dU_l}{dr}\right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) \right]} \end{array} \right. \quad \text{I.93}$$

Si en tien compte tenu de l'équation (I.54), notre équation (I.93) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\ a_l(k_n) = [\dot{U}_l j_l'(n) - U_l j_l(n)] \\ B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \\ b_l(k_n) = [U_l j_l(n) - U_l j_l'(n)] \end{array} \right. \quad \text{I.94}$$

Où :  $j_l(k_n R_\alpha)$  est remplacé par  $j_l(n)$ .

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

## I.2.7. Détermination des potentiels :

### I.2.7.1. La résolution de l'équation de poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_C(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire.

$V_c(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{I.95}$$

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

La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [49] et Weinert [50] est basée sur deux observations :

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

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad \text{I.96}$$

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

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad \text{I.97}$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l (|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad \text{I.98}$$

Où :  $r$  : est la coordonnée radiale.

$r_\alpha$  : la position de la sphère  $\alpha$

$R\alpha$  : le rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad \text{I.99}$$

Le potentiel interstitiel VPW a été trouvé directement par intégration de (I.89)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad \text{I.100}$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad \text{I.101}$$

Donc :

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad \text{I.102}$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad \text{I.103}$$

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

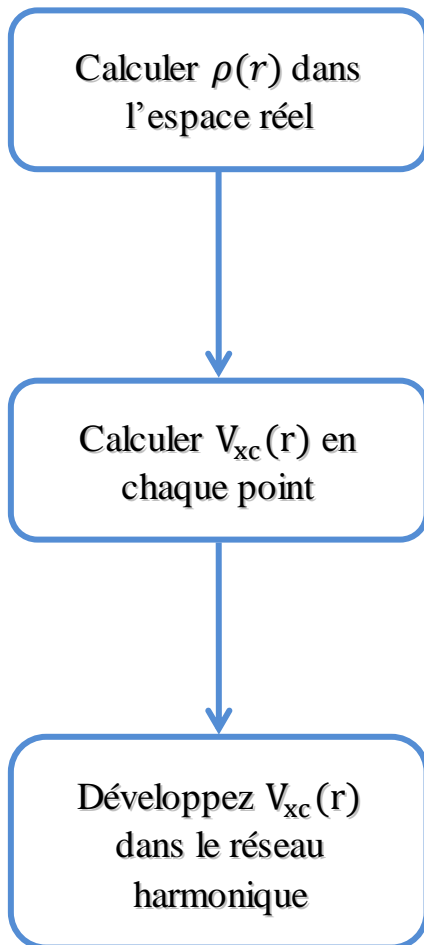
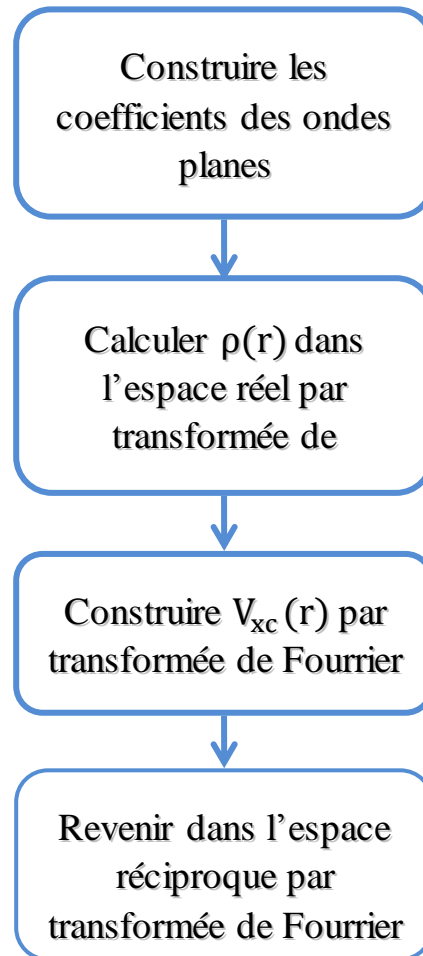
### I.2.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la (Figure I.8). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [51,52].

Mattheiss [53] a utilisé la formule de Wigner [54] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad \text{I.104}$$

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

*A l'intérieure des sphères**Dans les régions interstitielles*

**Figure I.8:** Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

**I.2.7.3. Les équations variationnelles :**

La méthode variationnelle [55] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS :

$$\Psi = \sum_G C_G \Phi_G(k_G) \quad \text{I.105}$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de muffin-tin.

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad \text{I.106}$$

L'équation (I.106) revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$  (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$\begin{cases} S_{GG'} = \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle \\ H_{GG'} = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G-G').r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') & \text{I.107} \\ H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} [T + V_{PW}] e^{i(G+k).r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] & \text{I.108} \end{cases}$$

Dans l'expression de SGG les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

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

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

#### I.2.7.4. Traitement des effets de spin-orbite :

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bande et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_G^{\sigma} | H^{SO} | \Phi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm'l'm} [A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G) \langle U_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\ & + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad \text{I.109}$$

Soit :

$$\langle U_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{ll'} (\chi_{\sigma}^{\dagger} Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\alpha}) \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad \text{I.110}$$

Où :  $P_l$  : est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$

$V$  : est la partie sphérique du potentiel.

### I.3. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [35]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible, et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales  $4f$  [56, 57] et les éléments des métaux de transition [38-58, 59]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### I.3.1. Les Fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [53-57]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la (Figure I. 9).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

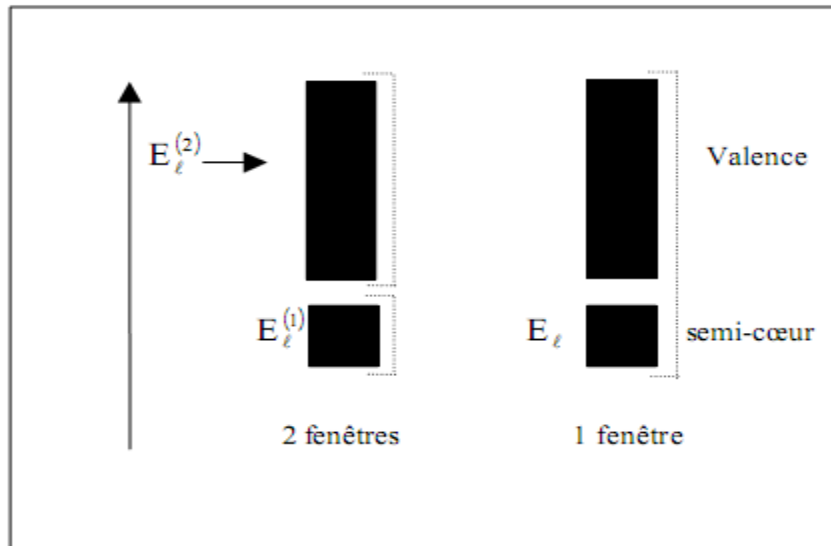


Figure I.9: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

### I.3.2. Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [40], Smrcka [60], Petru [61] et Schanghnessy [62]. Récemment Singh [63] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi_{lm} = [A_{lm} U_1(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_1(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad I.111$$

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

### I.3.3. Densité de charge de valence :

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

$$\sum_{nk} |\Psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad \text{I.112}$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale anti-liante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées:

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad \text{I.113}$$

Où:  $\Psi_{n,k}$ : est la fonction d'onde de l'électron de valence.

n: est l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans des différents directions et plans cristallographiques. La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes [63] :

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \Phi_{G,k,j}^* \Phi_{G,k,j} e^{i(G-G') \cdot r} \quad \text{I.114}$$

Où: r: est le vecteur limité aux régions interstitielles.

$\Phi_{G,k,j}$ : étant les coefficients du vecteur propre de la jème bande.

W(k, j): représentant le poids associé au point k.

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} [b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r)] Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \quad \text{I.115}$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} A_{lm} = \sum C_G a_{lm}(G) \\ B_{lm} = \sum C_G b_{lm}(G) \end{cases}$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin.



La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

#### **I.4. Le code Wien2k :**

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [64]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [65], les minéraux [66], les surfaces des métaux de transition [67], les oxydes non ferromagnétiques [68], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [69].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [70], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [71]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la (Figure I.10). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

##### **I.4.1.L'initialisation :**

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

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

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

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

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

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

**I.4.2. Calcul auto-cohérent (self-consistent) :**

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

**LAPW0**:génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

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

**LAPW2**:Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE**:Calcule les états et les densités de cœur.

**MIXER**:Effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

**I.4.3. Détermination des propriétés :**

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

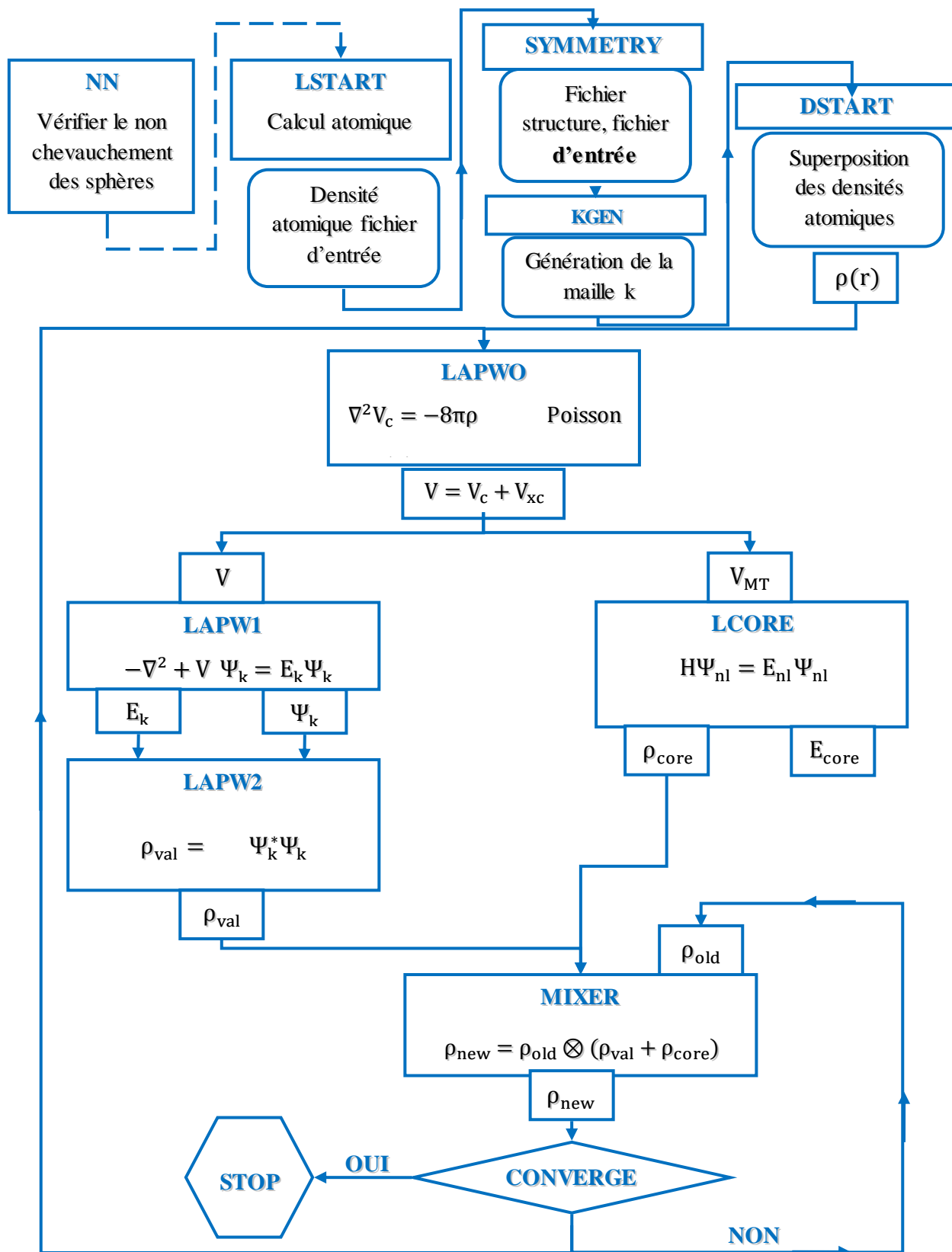


Figure I.10: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2k).

**Bibliographie**

- [1] X. Blase, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT, (2000).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **84**, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **24**, 89 (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Phys.*, **61**, 126 (1930); 795. 62, (1930).
- [5] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- [6] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, 1133 (1965).
- [8] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
- [9] K. Schwarz, *Phys. Rev. B*, **5**, 2466-2468 (1972).
- [10] J.M. Seminario and P. Politzer, *Theoretical and computational chemistry*, **2**, Université de la Nouvelle-Orléans (1995).
- [11] W. Kohn and P. Vashista, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, eds. S. Lundqvist and N.H. March, (Plenum, **New York**, NY), 79-147 (1983).
- [12] R. Gaspár, *Acta. Phys. Hung.*, **3**, 263-85 (1954).
- [13] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein and A.V. Postnikov, *Magnetism and electronic structure of Crystals*, Springer-Verlag (1992).
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [15] W. Koch, M.C. Holtzhausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory», Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
- [16] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 4 (1992).
- [17] M-L. Doublet, *Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock. DFT*, Galerne, (1999).
- [18] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett. B* **23**, 5048 (1980).
- [19] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [20] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, 1133 (1965).
- [21] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [23] K. Burke, J. P. Perdew and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **109**, 3760 (1998).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **54**, 16533 (1996).
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).

- [26] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [27] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [28] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academic Verlag, Berlin, 11(1991). [29] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [30] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [31] C. Herring, Phys. Rev,**57**, 1169 (1940).
- [32] J.C. Slater, Phys. Rev,**51**, 846 (1937).
- [33] J. Koringa, Physica,**13**, 392 (1947).
- [34] F. S. Ham and B. Segall, Phys. Rev,**124**, 1786 (1961).
- [35] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [36] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [37] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry,**1**, 35 (1964).
- [38] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [39] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B **24**, 864 (1981).
- [40] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [41] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [42] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [43] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [44] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [45] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B**18**, 2701 (1978).
- [46] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [47] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [48] T.L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [49] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett,**42**, 662 (1979).
- [50] M. Weinert, J. Math. Phys,**22**, 2433 (1981).
- [51] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-**17**, 93 (1969).
- [52] A.D. McLaren, Math. Comp,**17**, 361 (1963).
- [53] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
- [54] E. Wigner, Phys. Rev,**46**, 1002 (1934).
- [55] W. Kohn, Phys. Rev,**74**, 1763 (1948).
- [56] D.J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [57] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [58] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B **46**, 1321 (1992).
- [59] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).

- [60] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **34**, 694 (1984).
- [61] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **35**, 62 (1985).
- [62] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671(1987).
- [63] D.J.Singh, «Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode », Kluwer Academic, Washington (1994).
- [64] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993).
- [65] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [66] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist, **81**, 545 (1996).
- [67] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, **74**, 1387 (1995).
- [68] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M.Scheffler, Phys. Rev. Lett, **81**, 1038 (1998).
- [69] P. Dufek, P.Blaha and K.Schwarz, Phys. Rev. Lett, **75**, 3545 (1995).
- [70] P.Blaha, K.Schwarz, P.Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [71] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, K.Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

## II. Étude des deux matériaux $ACl_3$ (A= Cr, Gd) :

### II.1.Introduction :

Dans ce chapitre les deux matériaux étudiés  $ACl_3$  (A= Cr, Gd) dans les deux structures rhomboédrique et hexagonale ont été préparés et examinés pour leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

### II.2.Détail de calcul :

Pour les calculs DFT nous utilisons le code Wien2k [1] qui est une application directe de la méthode *FP-LAPW* [2]. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du Dans ce procédé, les fonctions d'onde, la densité de charge, et le potentiel sont étendues en harmoniques sphériques à l'intérieur de sphères muffin-tin qui se chevauchent, et des ondes planes sont utilisées à l'extérieur de la région interstitielle restante de la cellule unitaire. Dans le code, les états de cœur sont traités différemment au sein d'un multiple-configuration relativiste approche de Dirac -Fock, alors que les états de valence sont calculées à une approche relativiste scalaire. Pour l'énergie d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approche GGA [4].

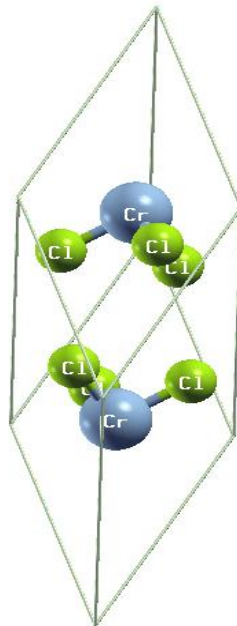
Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs (les RMTs, les point- $k$ ,  $R_{MT} * K_{MAX} \dots$ ) Ces paramètres sont illustrés dans le Tableau II.1. Les structures choisies dans cette étude sont optimisées pour comparer leurs énergies et volumes d'équilibre et établir par la suite les tendances de stabilité. Les paramètres de réseaux, les modules de compressibilité et leurs premières dérivées sont calculés par ajustement de la courbe de volume en fonction de l'énergie, en utilisant l'équation de Murnaghan [5].

**Tableau II.1** Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs.

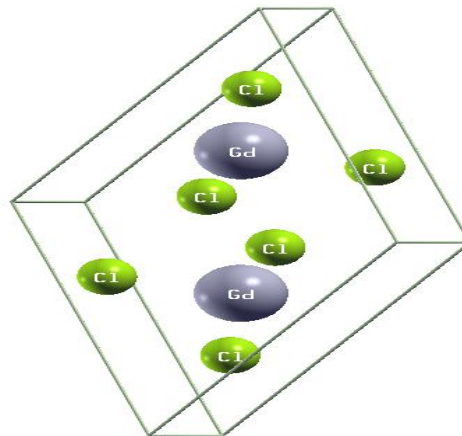
Composé	$CrCl_3$	$GdCl_3$
Structure	Orthorombique $R-3$	Hexagonale $PI$
RMT	Cr=1.9 ,Cl=1.4	Gd=2.3 ,Cl=1.6
K-points	1000	600
Rmt *Kmax	7	7

Nous avons étudié notre matériaux dans les deux structures rhomboédrique ( $CrCl_3$ ) et hexagonale ( $GdCl_3$ ).  $CrCl_3$  est une rhomboédrique avec le groupe de l'espace  $R-3$ [6], où  $GdCl_3$  est une hexagonale avec le groupe de l'espace  $PI$  [7].

Pour modéliser les deux matériaux  $ACl_3$  (A= Cr et Gd), nous avons utilisé les deux structures (rhomboédrique hexagonale) dispose de 8 atomes, 2 (Cr, Gd) atomes, 6 atomes de Cl Figure II.1, II.2.



**Figure II.1 :** Structure cristalline type *R-3* de  $CrCl_3$ -8 atomes



**Figure II.2:** Structure cristalline type *P1* de  $GdCl_3$ -8 atomes

### II.3.La stabilité magnétique :

Pour  $CrCl_3$ , une configuration possible : antiferromagnétique de type I (AF-I) et de l'état ferromagnétique (FM). Dans notre cas rhomboédrique, les configurations antiferromagnétique correspondent au ferromagnétique commande de spins dans les plans et à l'antiferromagnétique la commande entre les plans adjacents des atomes de Cr le long de l'axe  $c$  ( $\langle 001 \rangle$ , de type I). Dans le cas du composé  $GdFeO_3$ , nous avons également étudié deux configurations antiferromagnétique la commande entre les plans adjacents des atomes de Gd le long de l'axe  $c$  ( $\langle 001 \rangle$ , de type A), et l'état ferromagnétique (FM).

Ensuite, nous avons optimisé les paramètres de maille pour chaque configuration magnétique (avec l'état de gadolinium (Gd): ferromagnétique et antiferromagnétique) pour performance analyse



détaillée sur la dépendance énergétique des systèmes magnétique utilisant l'approche GGA. Comme le montre le tableau II.2, le l'équilibre énergétique totale en dicte que la configuration ferromagnétique (Cr-AFM) est la plus appropriée à tous les concentrations rhomboédrique, tandis que la configuration FM avec Gd-FM est favorisée pour le composé hexagonal GdCl<sub>3</sub>.

**Tableau II.2** Les énergies (en Ry) pour les deux composés CrCl<sub>3</sub> et GdCl<sub>3</sub> à la fois des phases **Rhomboédrique CrCl<sub>3</sub>** et **Hexagonale GdCl<sub>3</sub>** dans les configurations magnétique FM et AFM.

<b>CrCl<sub>3</sub>- Rhomboédrique</b>		<b>GdCl<sub>3</sub>-Hexagonale</b>	
Energies		Energies	
FM	-97442,235966	FM	<b>-50661.592734</b>
AFM	<b>-97442,236754</b>	AFM	-50661.592413

#### II.4.La stabilité structurale :

Dans la première étape de nos recherches, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour minimiser l'énergie totale en ce qui concerne volume de la cellule unitaire des matériaux CrCl<sub>3</sub> et GdCl<sub>3</sub> pour dans les structures rhomboédrique et hexagonale. Tous les calculs sont effectués pour les configurations ferromagnétiques antiferromagnétiques ; et pour la structure rhomboédrique, nous avons optimisé (v). Sur la figure II.1, nous traçons l'énergie d'équilibre en fonction de volume pour CrCl<sub>3</sub> en phases rhomboédrique. Et nous avons optimisé (v) et (c/a) pour CrCl<sub>3</sub> en phases hexagonale. De la figure II.2.

Dans les figures II.1 II.2, on peut observer l'effet de cation Gd c'est adire le rayon de l'atome sur la structure rhomboédrique CrCl<sub>3</sub> inverse a la structure hexagonale de GdCl<sub>3</sub>. Les calculs de structure pour le CrCl<sub>3</sub> et GdCl<sub>3</sub> ont été effectués à l'aide les travaux expérimentaux et théoriques est prise comme référence [6, 7,8].

**Tableau II.3** Paramètres calculés structurelles, les constantes de réseau (en Å) et les modules de compressibilité (en GPa) pour les deux composés CrCl<sub>3</sub> et GdCl<sub>3</sub> à la fois des phases **Rhomboédrique CrCl<sub>3</sub>** et **Hexagonale GdCl<sub>3</sub>**.

<b>CrCl<sub>3</sub>- Rhomboédrique AFM</b>			<b>GdCl<sub>3</sub>-Hexagonale FM</b>					
	<b>a (Å)</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>B<sub>0</sub>(GPa)</b>	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>B<sub>0</sub>(GPa)</b>
	3.174	66.88	50.63	7.597	7.597	4.052	202.581	53.451
Exp.[6]	3.14			Exp.[8]	6.992	4		
Th. [7]	3.20			Th. [7]	7.666	4.01		

Les comparaisons de calculer et valeurs expérimentales des paramètres de maille pour les deux composés sont présentés dans le tableau II.3. Nos calculs démontrent près accord avec la valeur expérimentale du volume (l'écart est +3.66% pour un rhomboédrique  $\text{CrCl}_3$  et +3.23% pour un  $\text{GdCl}_3$  hexagonal). Modules de compressibilité de trichlorures ont également été calculés en ajustant les courbes de volume de l'énergie en utilisant l'équation Murnaghan des états [5], mais il n'y a pas de données expérimentales pour la comparaison. Pour toutes les configurations étudiées, nous avons calculé les propriétés structurales dans les deux structures (voire tableau II.1), la variation des volumes de concentration est linéaire, ce qui indique que la règle Vegard est valable pour cette série des matériaux. L'énergétique d'équilibre total de la stabilité de la configuration de spin différente a été évaluée à l'intérieur WIEN2k. Commençons notre discussion en mettant l'accent sur le gadolinium (Gd) affecte la stabilité de phase magnétique de différentes concentrations dans les alliages  $\text{GdCl}_3$  en tenant compte des résultats obtenus précédemment.

### II.5. L'étude électronique et magnétique :

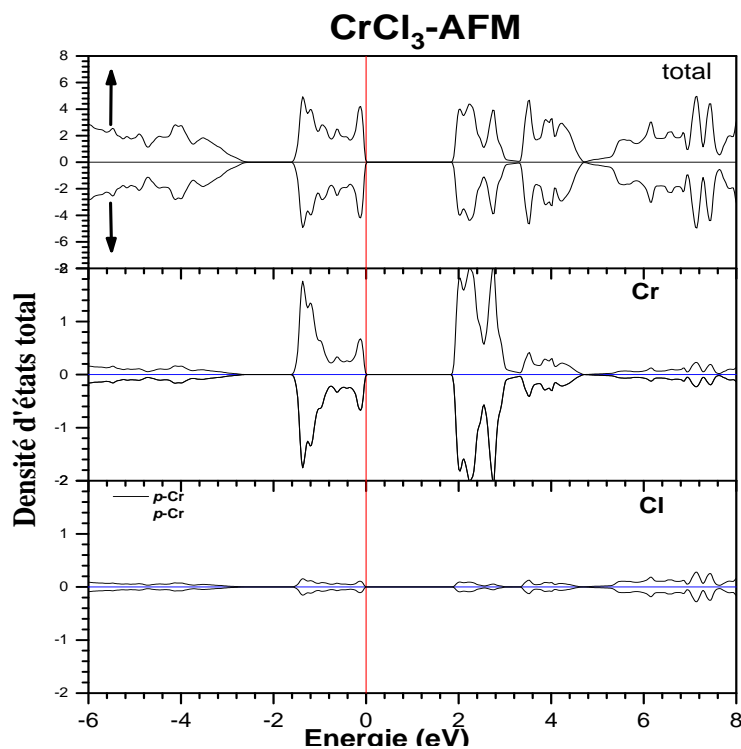
Dans cette étude, les paramètres de réseau obtenus par optimisation géométrique (Tableau II.3) sont utilisés dans les calculs tous-électrons. Nous avons également étudié la densité d'états totale et partielle (DOS) des composés  $\text{CrCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ .

#### II.5.1. Densités d'états :

Nous avons également étudié la densité totale et partielle d'états (DOS) des Les trichlorures  $\text{ACl}_3$  (A= Cr et Gd) dans les deux phases (Figure II.3-6), pour discuter de tous les changements observés en raison de la de mieux comprendre le phénomène qui suivre l'effet Gd en  $\text{CrCl}_3$  dans nos systèmes. Tout au long de cette analyse, nous nous intéressons à la DOS au voisinage de niveau Fermi. Pour la AFM- $\text{CrCl}_3$ , nous remarquons de la majorité et minorité de spin que ce composé présente un caractère semi-conducteur. En tour de la région d'énergie gap pour  $\text{CrCl}_3$  est largement dominée par Cr-3d et Cl-2p (Figure II.5). Pour la FM- $\text{GdCl}_3$  il est clair que la différence entre ces résultats se trouve dans la position du niveau de Fermi qui varie avec l'emplacement de gadolinium dans le réseau cristallin comme représenté sur la figure. II.3, notre composé  $\text{GdCl}_3$  devient semi-conducteur énergie de gap un peut large, avec les canaux (spin bas et spin haut) étant semi-conducteur. Nous remarquons que dans le cas de  $\text{CrCl}_3$ , les bandes de spin majoritaire et minoritaire proviennent principalement des états Cr-3d, mais dans l'autre composé hexagonal cette caractéristique provient principalement des états Gd-5d et Gd-4f avec une forte contribution de l'état Cl-2p. Des différences perceptibles existent entre les composés. Par exemple. Dans l'hexagonal FM- $\text{GdCl}_3$ , une lacune évidente (2.1 eV) est visible Au voisinage d'un extremum des bandes (BV ou BC) (Figure II.4 et 6). La valence maximale de la bande se compose de fortement mixte Gd-5d, Gd-4d et Cl-2p dans les canaux majoritaires et minoritaires. Les états Cr-3d dominé également le minimum de bande de conduction. Les états trous introduit par substitution Cr pour

$\text{CrCl}_3$  au-dessus du niveau de Fermi. Alors que la bande de valence, l'écart reste clair. Ainsi, la Méthode GGA prédit correctement la semi conductivité pour ce composé. Pour  $x = -6$  et  $0$  dans la figure II.3, contribution Cl-2p est assez faible par rapport à Cr-3d dans les canaux majoritaires et minoritaires. Ainsi, (voir figure II.3 et II.5).

La bande de valence et la région de au tour d'énergie du fermi sont formés principalement par d-état de Cr et p-état de chlore avec une très faible contribution, indiquant un bon comportement semi-conducteur. Un écart de l'ordre de 1.9 eV sépare les états de valence à celles de cœur. La bande interdite expérimentale du  $\text{CrCl}_3$  dans [6] est de 3,44 eV.



**Figure. II.3.** Densités d'état totale pour  $\text{CrCl}_3$  dans les phases Rhomboédrique en utilisant GGA.

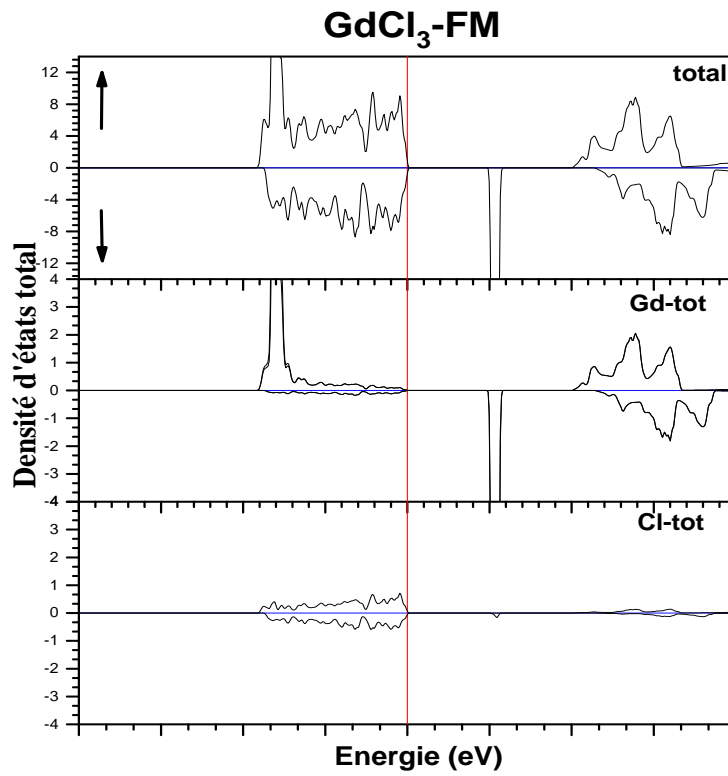


Figure II.4. Densités d'état total pour GdCl<sub>3</sub> dans les phases hexagonal en utilisant GGA.

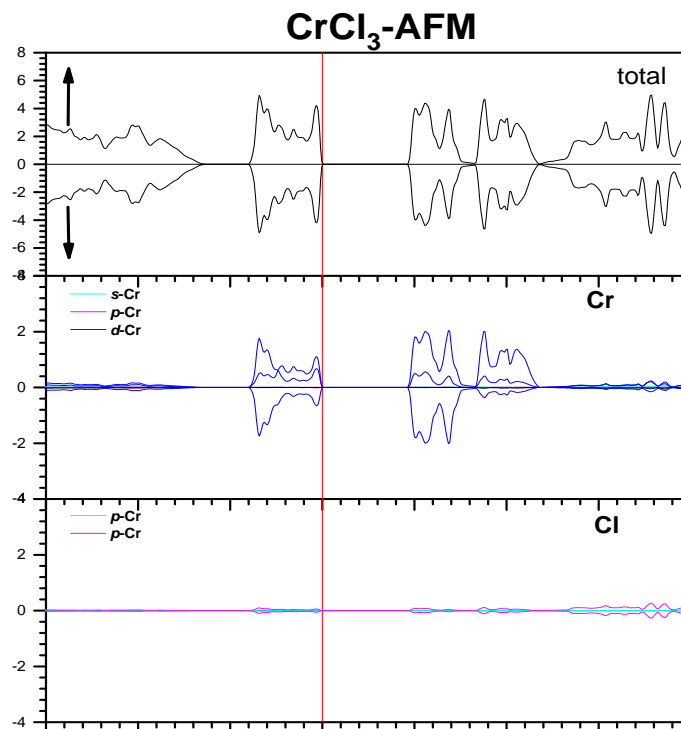
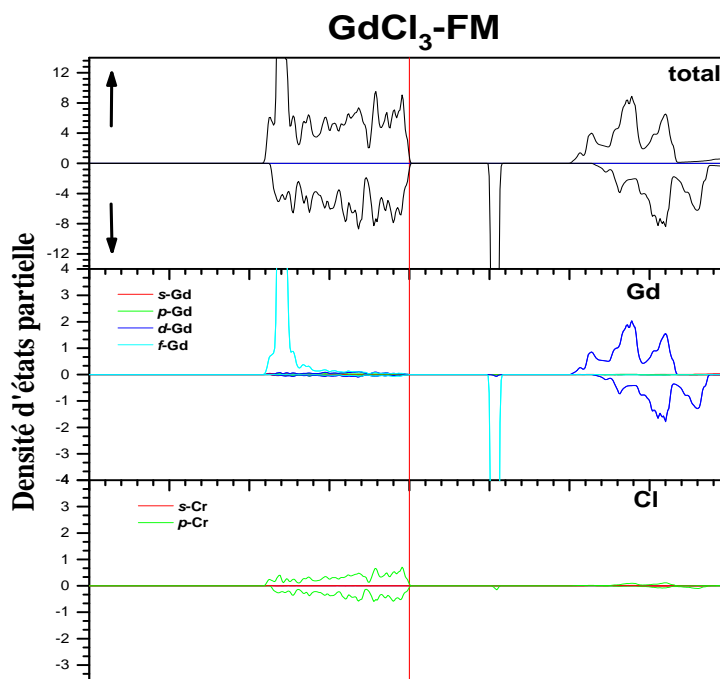


Figure II.5. Densités d'états partiels pour CrCl<sub>3</sub> dans la phase Rhomboédrique en utilisant GGA.



**Figure. II.6.** Densités d'états partiels pour GdCl<sub>3</sub> dans la phase hexagonal en utilisant GGA.

### II.5.2. Propriétés magnétiques :

Il est clair que l'origine du magnétisme vient de deux atomes Gadolinium et Chrome, ce qui est principalement dû à orbitales Cr-3d et Gd-4f. Les moments magnétiques sont 1.38 Mo par atome de chrome et 6.89  $\mu$ B par atome de gadolinium en Chlorites CrCl<sub>3</sub> et GdCl<sub>3</sub>, qui sont en excellent accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles [6, 7, 8,]. Par l'effet de cation de terre rare Gd, le moment magnétique total augmenter pour le composé GdCl<sub>3</sub>.

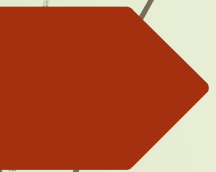
**II.6. Conclusions :**

En résumé, la théorie de la fonctionnelle de la densité de la Méthode LSDA a été utilisée pour prédire la structure électronique et magnétique des Chlorites  $\text{CrCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ . Les résultats montrent que la structure cristalline de la  $\text{ACl}_3$  ( $A = \text{Cr}$  et  $\text{Gd}$ ) transforme du réseau Rhomboédrique à une hexagonale par le changement du atome chrome en gadolinium. L'augmentation des constantes de réseau et le volume de la maille avec l'effet du l'ion de Gd. Ce l'effet changeait la configuration magnétique de  $\text{CrCl}_3$  antiferromagnétique à la  $\text{GdCl}_3$  ferromagnétique. Pour les Chlorites de type  $\text{ACl}_3$  ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Gd}$ ), les propriétés structurales sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. L'approche GGA est également en mesure de déterminer le champ magnétique stabilités de phase et la structure électronique correct de ces Chlorites dans les deux structures Rhomboédrique et hexagonal. Calculs GGA indiquent que, pour le hexagonal cas, l'effet du l'ion de Gd ont principalement caractère Gd-5f et Gd-4d, qui sont responsables de la légère augmentation de la bande d'énergie dans ce Chlorite de type  $\text{GdCl}_3$  semi-conducteurs. Dans le cas de système hexagonal, les deux composés sont des semi-conducteurs et dans le système Rhomboédrique le caractère Cr-3d sont responsables de la bande d'énergie. Le changement par de Gd augment les moments magnétiques des alliages hexagonal.

**Bibliographie**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k*, K. Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [3] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [4] A. Rossi, *Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis, Mat. Nat, Rend*, **17**, 839 (1933).
- [5] E. Zintl and S. Neumayr, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Shem*, **39**, 86 (1933).
- [6] Zhang, W.-B., Qian, Q., Zhu, P., Lam, C.-H.: trihalides. *J Mater Chem C*. 3(48), 12457–12468 (2015)
- [7] McGuire, M.A., Dixit, H., Cooper, V.R., Sales, B.C.: *Chem Mater*. 27(2), 612–620 (2014)
- [8] Th. Troster, T. Gregorian, and W. B.Holzapfel, *PHYSICAL REVIEW B*, 48, 5(1993).
- [9] D.D.Sharma, N.Shanthi, S.R.Barman, N.Hamada, H.Sawada, K. Terakura, *Phys.Rev.Lett.* 75(1995)1126.

**Bienvenue à  
Tous**





*République Algérienne Démocratique Et Populaire*  
*Ministère de l'enseignement supérieur de la recherche scientifique*  
*Université de Tissemsilt*

## ***Mémoire De Master***

***Présenté Par :***

***\* Teboul Karima***

**Filière : Physique.**

**Spécialité : Nano-Physique.**

# **Effet des cations A sur les propriétés électroniques et magnétiques des composés $ACl_3$ (A = Gd ,Cr) étude du premier principe**

**Devant le jury composé de :**

<b>Président</b>	M.Dahmane Fethallah	MC(A).Université de Tissemsilt
<b>Directeur de Mémoire</b>	MD.Azzouz Mohamed	Université de Mostaghanem
<b>Examineur</b>	M.Boumia Lakhdar	MC(A).Université de Tissemsilt

**Année universitaire : 2020 / 2021 .**

**plan de recherche**

**Introduction générale**

**Chapitre I: Méthode de calculs**

**Chapitre II: Résultats & discussions**

**Conclusions**

## Introduction générale

Les matériaux bidimensionnels (2D) à base de métaux de transition constituent une grande classe de matériaux fonctionnels importante ont fait l'objet de recherches récentes, en raison de leurs propriétés optiques, chimiques et physiques intrigantes.

Dans la physique des matériaux, les phénomènes qui régissent leurs comportements ne cessent à nous étonner et à nous rendre le parcours vers une éventuelle connaissance totale qui se passent réellement, chose lointaine a réalisé. De plus en plus, nous avançons vers l'inconnu, nous laissant toujours submerger par ces éléments constructeurs, qui peuvent être des systèmes organiques ou inorganiques. Cette définition permet d'intégrer une variété importante de composés ou de systèmes purement complexes, construits autour des métaux de transitions ou des terres rares.

Le but de cette mémoire est de mieux comprendre le phénomène qui suit l'effet Gd en  $ACl_3$  sur la structure électronique et les propriétés magnétiques de  $ACl_3$  ( $A = Cr, Gd$ )

## Chapitre I: Méthode de calculs

Il sera consacré à la méthode du calcul tel que (DFT), la méthode utilisée dans ce manuscrit la FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k.

nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes:

## **1-L'approximation *Born-Oppenheimer*:**

Cette appr se base sur le fait que la masse d'un noyau quel conque est nettement supérieure à celle de l'électron.

c'est-à-dire que l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}}$$

## **2-Approximation de Hartree (électrons libres) :**

Cette appr consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N)$$



## **Amélioration de la méthode FP-LAPW :**

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$

### **Le code Wien2k :**

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN. Ce code a permis de traiter avec succès:

- les systèmes supraconducteurs à hautes températures
- les minéraux
- les surfaces des métaux de transition
- les oxydes non ferromagnétiques

## Chapitre II: Résultats & discussions

nous donnerons les types des structures de chaque composé et voire l'effet de l'atome Gd. Ainsi, les phénomènes rencontrés dans chaque type de structure tels que les travaux expérimentaux et théoriques.



les deux matériaux étudié  $ACl_3$  ( $A = Cr, Gd$ ) été préparés et examinés pour leurs propriétés structurales,électroniques et magnétiques.

Composé	$CrCl_3$	$GdCl_3$
Structure	Orthorombique $R-3$	Haxagonale $P1$
RMT	Cr=1.9 ,Cl=1.4	Gd=2.3 ,Cl=1.6
K-points	1000	600
Rmt *Kmax	7	7

Figure II.1 : Structure cristalline type  $R-3$  de  $CrCl_3$ -8 atomes

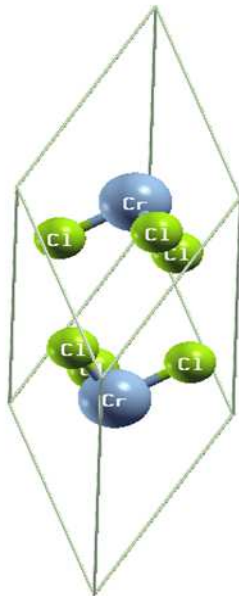
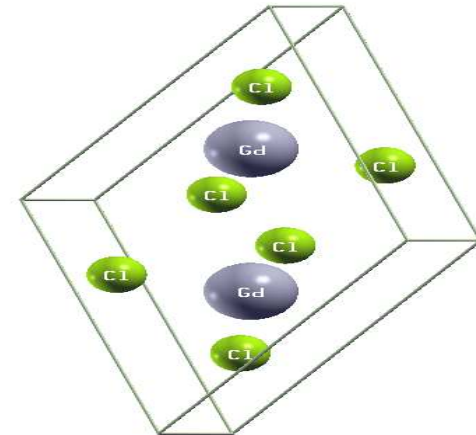


Figure II.2: Structure cristalline type  $P1$  de  $GdCl_3$ -8 atomes



## \* La stabilité magnétique

CrCl <sub>3</sub> - Rhomboédrique		GdCl <sub>3</sub> -Hexagonale	
Energies		Energies	
FM	-97442,235966	FM	<b>-50661.592734</b>
AFM	<b>-97442,236754</b>	AFM	-50661.592413

## \* La stabilité structurale

CrCl <sub>3</sub> - Rhomboédrique AFM			GdCl <sub>3</sub> -Hexagonale FM					
	a (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	B <sub>0</sub> (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	B <sub>0</sub> (GPa)
	3.174	66.88	50.63	7.597	7.597	4.052	202.581	53.451
Exp. [6]	3.14			Exp. [8]	6.992	4		
Th. [7]	3.20			Th. [7]	7.666	4.01		

## \* L'étude électronique et magnétique

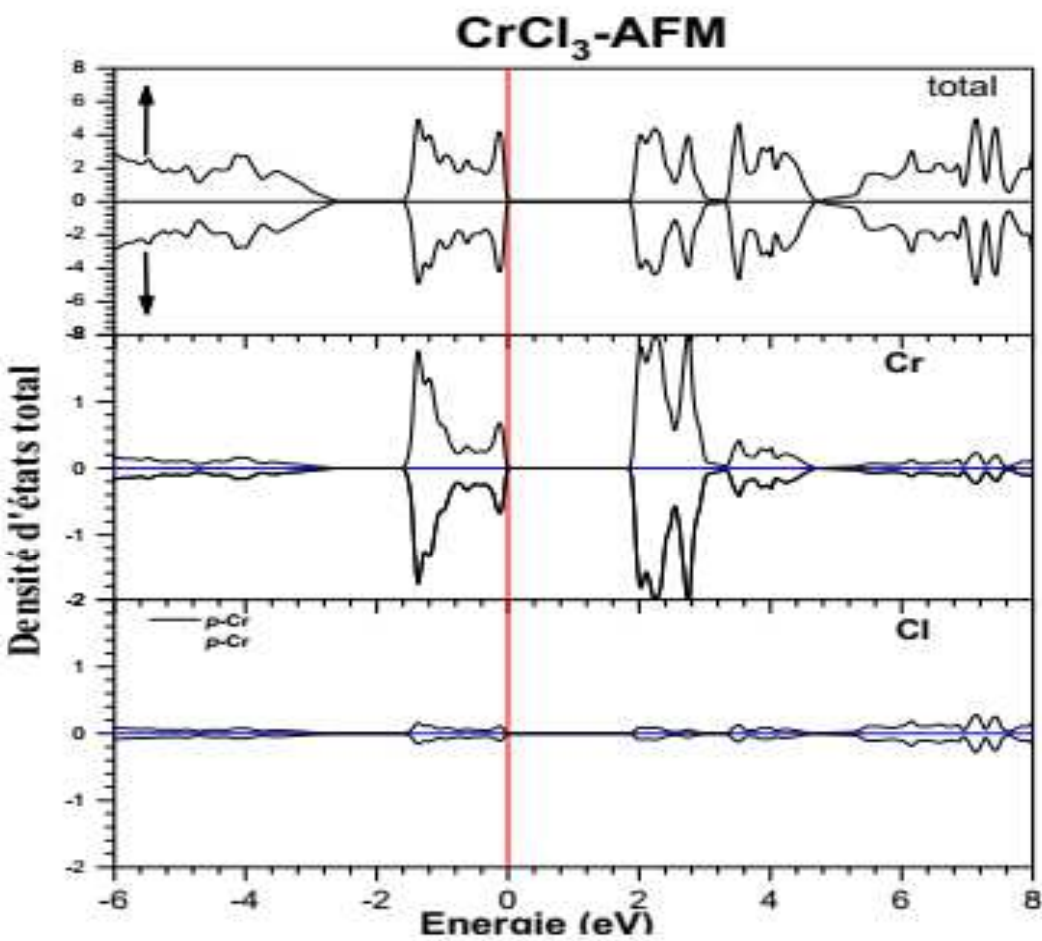


Figure II.3. Densités d'état totale pour CrCl<sub>3</sub> dans les phases rhomboédrique en utilisant GGA.

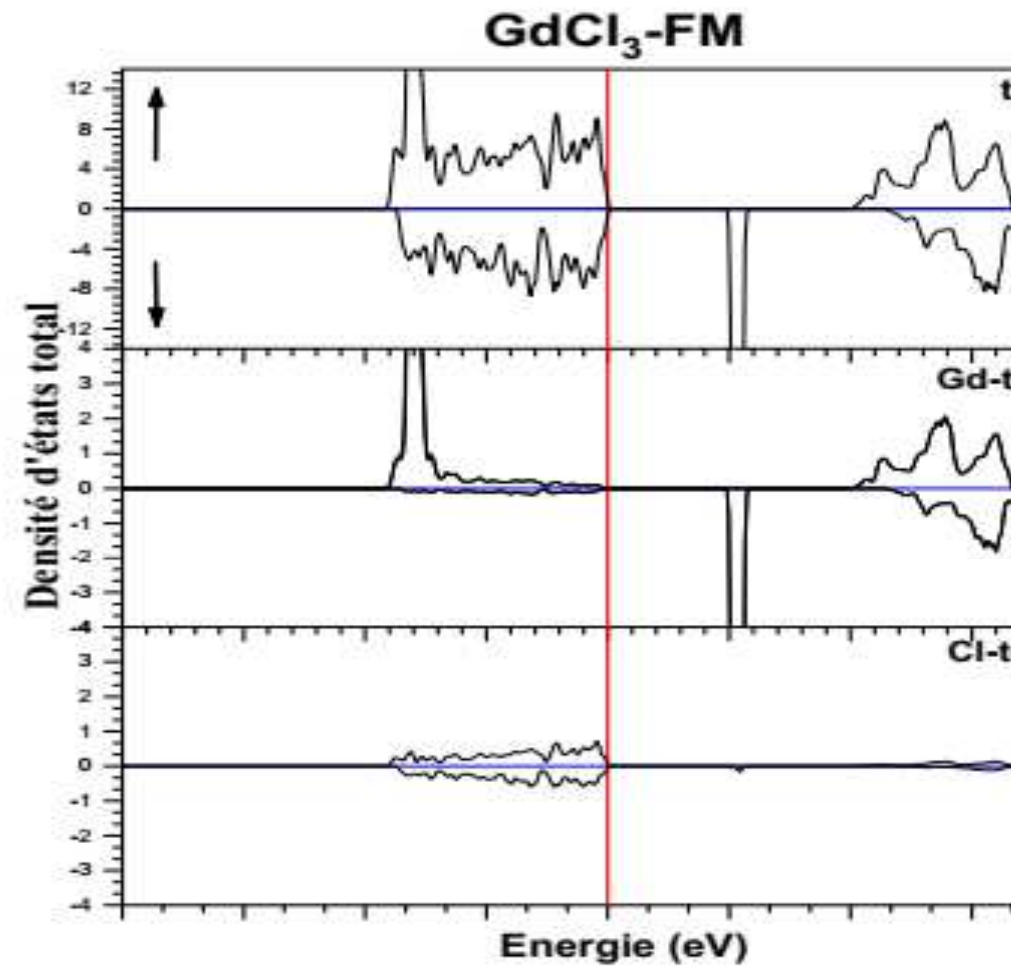


Figure II.4. Densités d'état totale pour GdCl<sub>3</sub> dans les phases hexagonal en utilisant GGA.

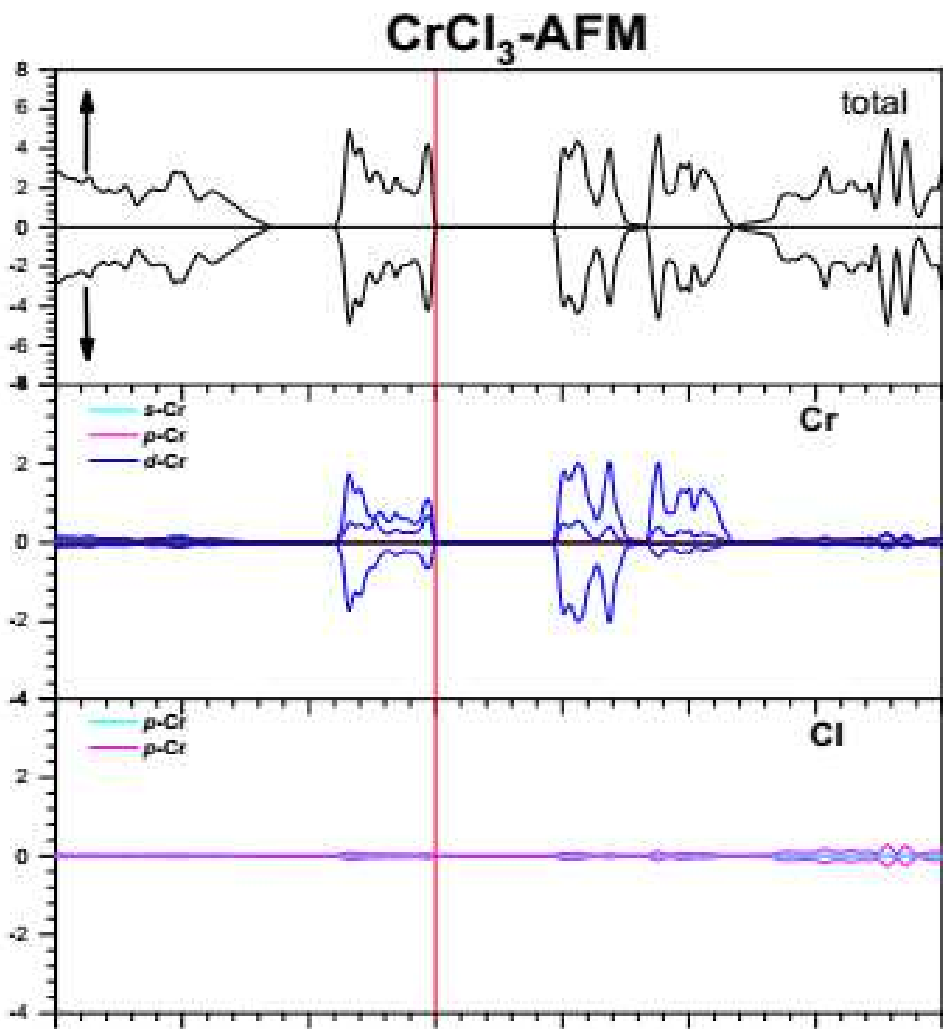


Figure II.5. Densités d'états partiels pour CrCl<sub>3</sub> dans la phase Rhomboédrique en utilisant GGA.

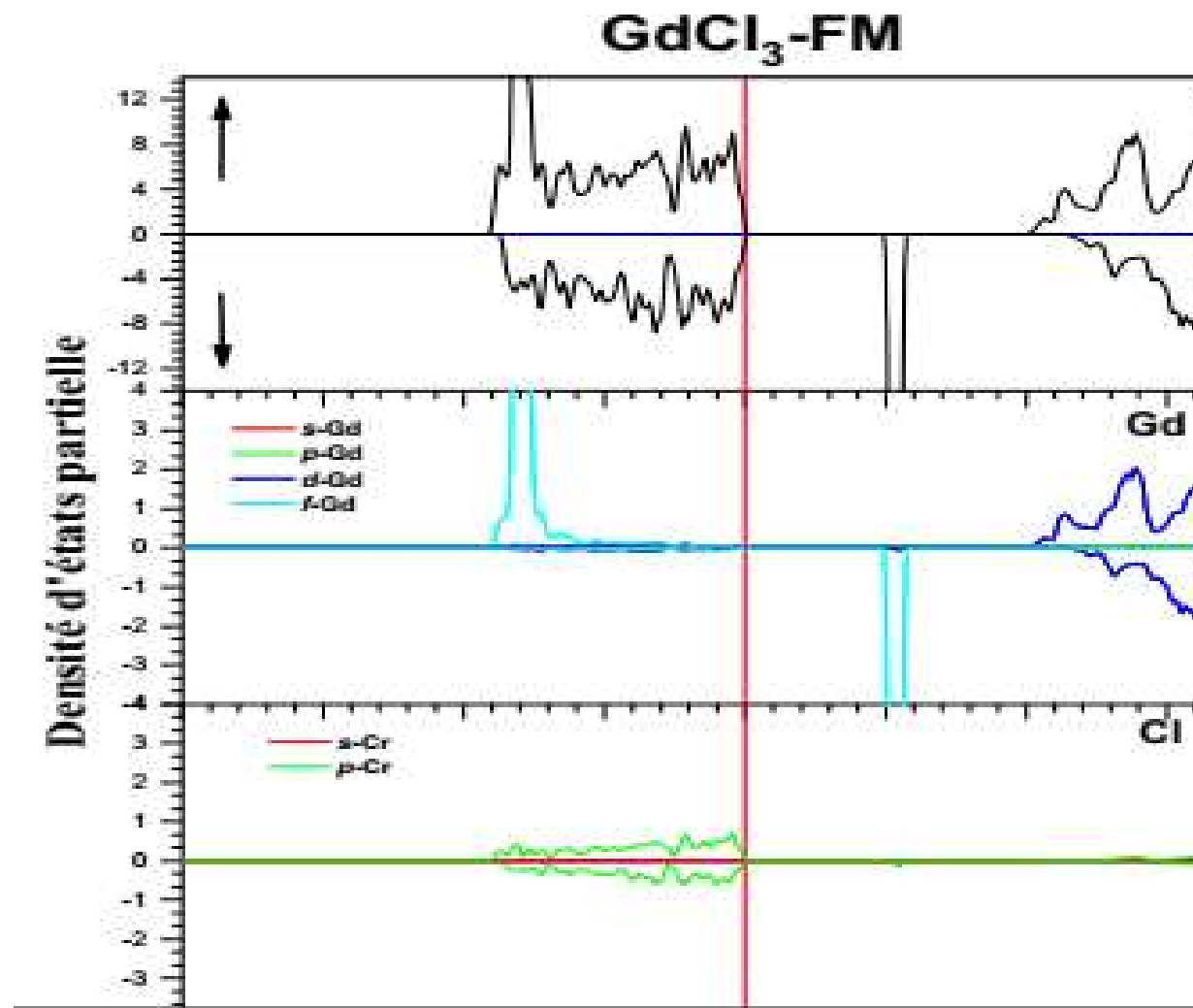


Figure II.6. Densités d'états partiels pour GdCl<sub>3</sub> dans la phase hexagonal en utilisant GGA.

## Conclusions

la théorie de la fonctionnelle de la densité de la Méthode LSDA a été utilisé pour prédire la structures électronique et magnétiques des Chlorites  $\text{CrCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ .

Le les résultats montrent que la structure cristalline de la  $\text{ACl}_3$  ( $A = \text{Cr}$  et  $\text{Gd}$ ) transforme du réseau Rhomboédrique à une hexagonale par le changement du atome chrome en gadolinium.

L'augmentation des constantes de réseau et le volume de la maille avec l'effet du l'ion de  $\text{Gd}$ . Ce l'effet changeait la configuration magnétique de  $\text{CrCl}_3$  antiferromagnétique à la  $\text{GdCl}_3$  ferromagnétique.

Pour les Chlorites de type  $\text{ACl}_3$  ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Gd}$ ), les propriétés structurales sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

L'approche GGA est également en mesure de déterminer le champ magnétique stabilités de phase et la structure électronique correct de ces Chlorites dans les deux structures Rhomboédrique et hexagonal. Calculs GGA indiquent que, pour le hexagonal cas, l'effet du l'ion de  $\text{Gd}$  ont principalement caractère  $\text{Gd-4d}$ , qui sont responsables de la légère augmentation de la bande d'énergie dans ce Chlorite de type  $\text{ACl}_3$  semi-conducteurs.

Dans le casde système hexagonal, les deux composés sont des semi-conducteurs et dans le système Rhomboédrique le caractère  $\text{Cr-3d}$  sont responsables de la bande d'énergie.

Le changement par de  $\text{Gd}$  augment les moments magnétiques des alliages hexagonal



**Merci pour votre  
attention**



## Introduction générale :

Les matériaux bidimensionnels (2D) à base de métaux de transition (MT et terre rare) constituent une grande classe de matériaux fonctionnels importante ont fait l'objet de recherches récentes, en raison de leurs propriétés optiques, chimiques et physiques intrigantes. Ils ont fait l'objet de recherches récentes en raison de leurs propriétés optiques, électroniques et magnétiques intrigantes, électroniques et magnétiques [1-7] comme exemples typiques.

En outre, le  $\text{CrCl}_3$  est connu pour subir une transition de phase cristallographique vers 240 K, similaire à celle du  $\text{CrBr}_3$ . une transition de phase cristallographique vers 240 K, similaires à celle du  $\text{CrBr}_3$  et  $\text{CrI}_3$ , correspondant à un changement dans l'arrangements de l'empilement des couches et à une transition du monoclinique (C2/m) à haute température au rhomboédrique (R-3) à basse température, avec des variations de température peu de changement dans la structure intra-couche [8, 30].  $\text{CrCl}_3$  est AFM avec la température de Néel ( $T_N$ ) de 16,8 K. Le  $\text{CrX}_3$  cristallise dans une structure en couches du type  $\text{BiI}_3$ , groupe spatial R-3[31].

La structure ferromagnétique dans le plan du  $\text{CrCl}_3$  devrait permettre moins sensible aux failles d'empilement que l'ordre antiferromagnétique [32].

Parmi ces composés TM en couches, les tris-halogénures de chrome ( $\text{CrX}_3$ , X = Cl, Br et I) présentent un intérêt particulier en raison de leurs extraordinaires propriétés électroniques et magnétiques. [33-39]

Dans  $\text{ACl}_3$  (A = La ou Gd) Les ions lanthanides trivalents dans les trichlorures isostructuraux du lanthane au gadolinium fournissent des systèmes modèles simples pour la spectroscopie à haute pression. Chlorites de type  $\text{ACl}_3$  A= terre rares systèmes modèles simples pour des études spectroscopiques et de champ cristallin. Ceci est dû à d'excellentes propriétés optiques telles que la transparence, les faibles contributions des vibrations cristallines, une forte fluorescence également dans les trichlorures purs et des raies très nettes, l'absence de distorsions locales dans les cristaux purs, et l'absence d'effets de distorsion dans les cristaux purs.

L'absence de distorsions locales dans les cristaux purs, et des informations expérimentales et théoriques détaillées sur la nature de l'énergie des cristaux.

Expérimentales et théoriques détaillées sur la nature des niveaux d'énergie des ions lanthanides dans  $\text{LaCl}_3$  à la pression ambiante [40].

# Introduction générale

---

En étudiant l'effet de cation de terre rare Gd sur la structure cristalline du  $ACl_3$  de l'ion de Gd dans le même cristal hôte, la dépendance structurelle de l'ion de lanthanide à la pression ambiante a été étudiée structurelle des niveaux d'énergie 4f des lanthanides.

Les trichlorures anhydres des lanthanides de lanthane au gadolinium cristallisent dans des conditions normales dans la structure hexagonale de type  $UCl_3$  [41-42]  $GdCl_3$  est FM à basse température. Le  $GdCl_3$  cristallise dans une structure hexagonale, groupe spatial P-1[43].

Dans la physique des matériaux, les phénomènes qui régissent leurs comportements ne cessent à nous étonner et à nous rendre le parcours vers une éventuelle connaissance totale de ce qui se passent réellement, chose lointaine a réalisé. De plus en plus, nous avançons vers un univers inconnu, nous laissant toujours submerger par ces éléments constructeurs, qui peuvent être des systèmes organiques ou inorganiques. Cette définition permet d'intégrer une variété très importante de composés ou de systèmes purement complexes, construits autour des métaux de transitions ou des terres rares.

Le but de cette mémoire est de mieux comprendre le phénomène qui suit l'effet Gd en  $CrCl_3$  sur la structure électronique et les propriétés magnétiques de  $ACl_3$  ( $A = Cr, Gd$ ).

Le premier chapitre sera consacré à la méthode du calcul tel que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en exposant les différentes étapes et approximations mises en profit de cette théorie et un développement détaillé de la méthode utilisée dans ce manuscrit la FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k. Dans le deuxième chapitre, nous donnerons les types des structures de chaque composé et voire l'effet de l'atome Gd. Ainsi, les phénomènes rencontrés dans chaque type de structure tels que les travaux expérimentaux et théoriques. Enfin, les détails et la discussion des résultats de nos calculs on terminera par une conclusion générale.



## Références

- [1] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, van der Waals heterostructures, **Nature**, 2013, 499, 419–425.
- [2] W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra and J. Fabian, Graphene spintronics, **Nat. Nanotechnol.**, 2014, 9, 794–807.
- [3] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano and J. N. Coleman, **Liquid exfoliation of layered materials**, **Science**, 2013, 340, 1226419.
- [4] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, **Nat. Nanotechnol.**, 2012, 7, 699–712.
- [5] K. S. Novoselov, et al, Two-dimensional atomic crystals, **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, 2005, 102, 10451–10453.
- [6] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors, **Nat. Nanotechnol.**, 2011, 6, 147–150.
- [7] R. Ganatra and Q. Zhang, Few-layer MoS<sub>2</sub>: a promising layered semiconductor, **ACS Nano**, 2014, 8, 4074–4099.
- [8] B. Morosin and A. Narath, X-ray diffraction and nuclear quadrupole resonance studies of chromium trichloride, *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, 1958–1967.
- [9] L. L. Handy and N. W. Gregory, Structural properties of chromium(III) iodide and some chromium(III) mixed halides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 891–893.
- [10] H. Wang, V. Eyert and U. Schwingenschlögl, Electronic structure and magnetic ordering of the semiconducting chromium trihalides CrCl<sub>3</sub>, CrBr<sub>3</sub>, and CrI<sub>3</sub>, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, 23, 116003.
- [11] I. Pollini, Electron correlations and hybridization in chromium compounds, *Solid State Commun.*, 1998, 106, 549–554.
- [12] M. A. McGuire, H. Dixit, V. R. Cooper and B. C. Sales, Coupling of crystal structure and magnetism in the layered, ferromagnetic insulator CrI<sub>3</sub>, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 612–620.
- [13] M. A. McGuire, et al, Magnetic behavior and spin-lattice coupling in cleavable van der Waals layered CrCl<sub>3</sub> crystals, *Phys. Rev. Mater.*, 2017, 1, 014001.
- [14] W. B. Zhang, Q. Qu, P. Zhu and C.-H. Lam, Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable twodimensional single-layer chromium trihalides, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 12457–12468.

## Introduction générale

---

- [15] M. A. McGuire, H. Dixit, V. R. Cooper, and B. C. Sales, *Chem. Mater.* **27**, 612 (2015).
- [19] W.-B. Zhang, Q. Qu, P. Zhu, and C.-H. Lam, *J. Mater. Chem. C* **3**, 12457 (2015).
- [16] J. Liu, Q. Sun, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 8777 (2016). [21] H. Wang, F. Fan, S. Zhu, and H. Wu, *EPL* **114**, 47001 (2016). [22] W. N. Hansen, *J. Appl. Phys.* **30**, 304S (1959).
- [17] J. F. Dillon, Jr. and C. E. Olson, *J. Appl. Phys.* **36**, 1259 (1965). [24] I. Tsubokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **15**, 1664 (1960).
- [18] W. N. Hansen and M. Griffel, *J. Chem. Phys.* **28**, 902 (1958).
- [19] J. W. Cable, M. K. Wilkinson, and E. O. Wollan, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 29 (1961).
- [20] H. Wang, V. Eyert, and U. Schwingenschl "ogl, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 116003 (2011).
- [21] J. L. Lado and J. Fern´andez-Rossier, *arXiv:1704.03849* (2017).
- [22] J. He, S. Ma, P. Lyu, and P. Nachtigall, *J. Mater. Chem. C* **4**, 2518 (2016).
- [23] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero, and X. Xu, *arXiv:1703.05892* (2017).
- [24] W. J. de Haas, B. H. Schultz, and J. Koolhaas, *Physica* **7**, 57 (1940).
- [25] H. R. Woltjer and H. K. Onnes, *Proceedings of the KNAW* **26**, 614 (1925).
- [26] C. Starr, F. Bitter, and A. Kaufmann, *Phys. Rev.* **58**, 977 (1940).
- [27] B. Kuhlow, *physica status solidi (a)* **72**, 161 (1982).
- [28] H. Bizette, A. Adam, and C. Terrier, *C. R. Acad. Sci.* **252**, 1571 (1961).
- [29] A. Narath and H. L. Davis, *Phys. Rev.* **137**, A163 (1965).
- [30] B. Morosin and A. Narath, *J. Chem. Phys.* **40**, 1958 (1964).
- [31]. K. Page, T. Kolodiazhny, T. Proffen, A. K. Cheetham, and R. Seshadri, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 205502 (2008).
- [32] Michael A. McGuire, Genevieve Clark, Santosh KC, W. Michael Chance, Gerald E. Jellison Jr., Valentino R. Cooper, Xiaodong Xu, Brian C. Sales, *Condensed Matter*. 1706.01796v1 (2017).
- [33]. A. Senyshyn, D.M. Trots, J.M. Engel, L. Vasylechko, H. Ehrenberg, T. Hansen, M. Berkowski, and H. Fuess, *J. Phy.: Condens. Matter* **21**, 145405 (2009).
- [34]. R. L Sandstrom, E. A. Giess, W. J. Gallagher, A. Segmfiller, E. I. Cooper, M. F Chisholm, A. Gupta, S. Shinde, and R. B. Laibowitz, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1874 (1988).
- [35]. M. Sasaura, Mukaida, and S. Miyazawa. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2728 (1990).
- [36]. H. M. O'Brayan, P. K. Gallagher, G.W. Berktrasser, C. D. Brandle, *Mater. Res. Bull.* **5**, 183 (1990).

## Introduction générale

---

- [37]. M. Tanaka, T. Shishido, H. Horiuchi, N. Toyota, D. Shindo, and T. Fukuda, *J. Alloys. Compounds.* **192**, 87 (1993).
- [38]. T. Shishido, Y. Zheng, A. Saito, H. Horiuchi, K. Kudou, S. Okada, and T. Fukuda, *J. Alloys. Compounds.* **260**, 88 (1997).
- [39]. M. Stan, T. J. Armstrong, D. P. Butt, T. C. Sr. Wallace, Y.S. Park, C.L. Haertling, T. Hartmann, and R.J.Jr. Hanrahan, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** [11], 2811-16 (2002).
- [40]. Th. Troster, T. Gregorian, and W. B.Holzapfel. *PhysRevB.*48.2960 (1993).
- [41]. W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* I, 265 (1948).
- [42]. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York (1964), Vol. 2, pp. 77 and 78.
- [43]. M. A. McGuire, G. Clark, S. KC, W. M. Chance, G. E. Jellison, Jr., V. R. Cooper, X. Xu, and B. C. Sales, *Phys. Rev. M* 1 014001 (2017).

**Tableau II.1** Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs.

**Tableau II.2** Les énergies (en Ry) pour les deux composés  $\text{CrCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$  à la fois des phases **Rhomboédrique  $\text{CrCl}_3$**  et **Hexagonale  $\text{GdCl}_3$**  dans les configurations magnétique FM et AFM.

**Tableau II.3** Paramètres calculés structurelles, les constantes de réseau (en Å) et les modules de compressibilité (en GPa) pour les deux composés  $\text{CrCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$  à la fois des phases **Rhomboédrique  $\text{CrCl}_3$**  et **Hexagonale  $\text{GdCl}_3$** .

- Figure I.1:** Passage d'un problème à  $(N \text{ électrons} + M \text{ noyaux})$  à  $N$  électrons.
- Figure I.2:** Définition de la densité électronique (représentation schématique).
- Figure I.3:** Premier théorème de Hohenberg.
- Figure I.4:** Second théorème de Hohenberg.
- Figure I.5:** représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.
- Figure I.6:** Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.
- Figure I.7:** Potentiel Muffin-Tin.
- Figure I.8:** Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.
- Figure I.9:** Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.
- Figure I.10:** L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).
- Figure II.1 :** Structure cristalline type  $R-3$  de  $CrCl_3$ -8 atomes.
- Figure II.2:** Structure cristalline type  $P1$  de  $GdCl_3$ -8 atomes
- Figure. II.3.** Densités d'état totale pour  $CrCl_3$  dans les phases Rhomboédrique en utilisant GGA.
- Figure. II.4.** Densités d'état total pour  $GdCl_3$  dans les phases hexagonal en utilisant GGA.
- Figure. II.5.** Densités d'états partiels pour  $CrCl_3$  dans la phase Rhomboédrique en utilisant GGA
- Figure. II.6.** Densités d'états partiels pour  $GdCl_3$  dans la phase hexagonal en utilisant GGA.

# Abréviations

**DFT** : La Théorie de la Fonctionnelle de Densité.

**HF** : Hatree-Fock.

**LDA** : Approximation de la Densité Locale.

**LSDA** : Locale Spin Densité Approximation.

**GGA** : Approximation de Gradient Généralisé.

**FP-LAPW** : Full-Potential-LAPW.

**ASW** : Ondes Sphérique Augmentée.

**LMTO** : la Méthode d'Orbitale Muffin-Tin Linéaire.

**LCAO** : une Combinaison Linéaire d'Orbitale Atomique.

**OPW** : des Ondes Planes Orthogonalisées.

**APW** : des Ondes Planes Augmentées.

**KKR** : la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker.

**MT** : Muffin-Tin.

**LAPW** : La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées.

**KS** : Kohn et Sham.

**RMT** : Rayon Muffin-Tin

**AFM** : AntiFerroMagnétique.

**AFM.I** : AntiFerroMagnétique de type I.

**FM** : FerroMagnétique.

**BV** : Bande de Valence.

**BC** : Bande de Conduction.

# Table des matières

Remerciement.....	a
Table des matières .....	b
Abréviations.....	c
<b>Introduction générale .....</b>	<b>02</b>
Références .....	04
<b>Chapitre I : Méthode de calcul .....</b>	<b>07</b>
I.1.La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	08
I.1.1.Introduction .....	08
I.1.2.Description des états électroniques .....	09
I.1.2.1.Résolution de l'équation de Schrödinger et la fonction d'onde .....	09
I.1.2.2.Construction de l'opérateur hamiltonien .....	09
I.1.3.Approximation de Born-Oppenheimer .....	10
I.1.3.1.Le problème mono-électronique .....	11
I.1.4.Approximation de Hartree (électrons libres) .....	12
I.1.4.1.Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange .....	12
I.1.5.Approximation de Hartree-Fock .....	13
I.1.6.Les débuts de la DFT .....	13
I.1.6.1.L'approche de Thomas-Fermi .....	14
I.1.6.2.La méthode $X\alpha$ .....	15
I.1.7.Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) .....	16
I.1.7.1.La densité électronique $\rho$ .....	16
I.1.7.2.Premier théorème de Hohenberg-Kohn .....	17
I.1.7.3.Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn .....	18
I.1.7.4.Traitement de l'échange et de la corrélation .....	19
I.1.7.5.Trous d'échange et de corrélation .....	20
I.1.7.6.L'Approximation de la Densité Locale (LDA).....	20
I.1.7.7.L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	22
I.1.7.8.Equations de Kohn-Sham pour une particule.....	22
I.2.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	25
I.2.1.Introduction .....	25
I.2.2.La méthode APW .....	26
I.2.3.La méthode LAPW .....	28
I.2.4.Principe de la méthode FP-LAPW .....	28

## Table des matières

---

I.2.5. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_i$ ) .....	30
I.2.6. Construction des fonctions radiales .....	30
I.2.6.1. Les Fonctions radiales non relativistes .....	31
I.2.6.2. Les fonctions radiales relativistes .....	32
I.2.6.3. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	36
I.2.7. Détermination des potentiels .....	37
I.2.7.1. La résolution de l'équation de poisson .....	37
I.2.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation .....	40
I.2.7.3. Les équations variationnelles .....	40
I.2.7.3. Traitement des effets de spin-orbite .....	41
I.3. Amélioration de la méthode FP-LAPW .....	42
I.3.1. Les Fenêtres d'Energie Multiple .....	42
I.3.2. Le développement en orbitales locales .....	43
I.3.3. Densité de charge de valence .....	43
I.4. Le code Wien2k .....	45
I.4.1. L'initialisation .....	45
I.4.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant) .....	46
I.4.3. Détermination des propriétés .....	46
Bibliographie .....	48
<b>Chapitre II : Résultats &amp; discussions .....</b>	<b>52</b>
II. Étude des deux matériaux ACB ( $A = Cr, Gd$ ) .....	52
II.1. Introduction .....	52
II.2. Détail de calcul .....	52
II.3. La stabilité magnétique .....	53
II.4. La stabilité structurale .....	54
II.5. L'étude électronique et magnétique .....	55
II.5.1. Densités d'états .....	55
II.5.2. Propriétés magnétiques .....	58
II.6. Conclusions .....	59
Bibliographie .....	60
Liste de Figures .....	d
Liste de Tableaux .....	e