<u>Ministère De l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique</u> <u>Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf</u> <u>Faculté des Sciences</u> <u>Département de Physique</u>

Spécialité : Physique

<u>**Option</u>** : Traitements des surfaces et structures des matériaux</u>

KADJAOUD Mohamed

Mémoire pour l'obtention du diplôme de magister

Thème :

Etude des propriétés physiques des Heuslers

Co2MnGe Co2MnSi et Co2MnSn par la méthode FP-LMTO

Soutenue le : 07/10/2010

De vant le Jury composé de :

Président	M. HIADSI Said	Professeur	USTO
Rapporteur	M. ELCHIKH Mokhtar	Maitre de conférences (A)	USTO
Examinateur	M. KADRI Dahane	Maitre de conférences (A)	USTO
Examinateur	M. Tebboune Abd El Ghani	Maitre de conférences (A)	USTO
Co-Rapporteur	M. ABIDRI Boualem	Maitre de conférences (A)	Bel-Abbès

2009/2010

Se dédie ce mémoire

A mes très chers parents qui ont

largement contribué à mon éducation et à

mon enseignement.

A mes frères et sœurs.



de loin.

Kadjacud Mohamed

Remerciements

Je remercie Allah de m'avoir donné le courage, la volonté, et la patience de pouvoir Terminer cette thèse.

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire d'études traitement de surface et structure de matériaux de USTO (TSSM) dirigé par Monsieur le Professeur **S. Haidsi.**

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **S. Haidsi** qui m'a accueillie dans son laboratoire. Je le remercie chaleureusement pour son aide, son écoute et ses conseils tout au long de cette étude, et pour faire partie de ce jury de thèse.

Je remercie chaleureusement **Dr. M. ELCHIKH** d'avoir encadré ce travail de thèse, avec beaucoup de compétence, d'enthousiasme et de disponibilité. Je le remercie pour ses conseils, votre optimisme et la confiance qu'il m'avait accordée au cours de cette année.

Je tiens à remercier le professeur Mr **A. Boualem** (enseignant à la faculté des sciences de l'ingénieur à l'Université Sidi Bel-abbés) qui m'a aussi suivi tout au long de mon travail

Je tien à remercier tout particulièrement le professeur Mr **Tebboune Abd El Ghani** (Maître de conférence à USTO) qui m'a fais l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer également ma gratitude au professeur Mr. **Kadri Dahane** (Maître de conférence à USTO), d'avoir voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury.

Je veux aussi dire merci à tous les membres du laboratoire (TSSM) plus particulièrement Je tiens à remercier mes collègues du TSSM et mes amis, chacun par son nom qui sont toujours soutenu mes effort.

Je ne terminerai pas sans adresser un immense merci à mes parents, mes frères, mes sœurs et ma chérie pour tout œ qu'ils ont fait et pour le soutien qu'ils m'ont apporté Durant toutes mes études.

Kadjaoud Mohamed

Table des matières

Sommaire	I
La liste des figures	IV
La liste des tableaux	VII
Introduction générale	1

CHAPITRE I : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

I.1 Introduction
I-1- L'équation de Schrödinger des états stationnaire4
I-2- Approximation de Born-Oppenheimer
I-3-Théorie de la fonctionnelle de la densité
I-3-1-Introduction
I-3-2-Etat fondamentales9
I-4- La DFT en tant que théorie à N corps9
I-5-Théorèmes de Hohenberg et Kohn10
I-5-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn10
I-5-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn11
I-6- Méthode de Kohn et Sham
I-6-1- Analyse du potentiel d'échange-corrélation V _{XC} (r)14
I-6-2- Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(r)$ 14
I-7-Les approximations utilisées en DFT15
I-7-1-L'approximation de la densité locale LDA15
I-7-2-L'approximation du gradient généralisé GGA16
I-7-3-Application de la DFT au cas des solides cristallins17

I-8-Résolution itérative des équations de Kohn-Sham	19
I-9-Les méthodes de calculs	21
I-9-1-Introduction	21
I-9-2La méthode des ondes planes augmentées (APW)	22
I-9-3La méthode du pseudo- potentiel	24
I-9-4-La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques	28
REFERENCES	31

CHAPITRE II : MÉTHODE FP-LMTO

Méthode FP-LMTO	34
II-1-Introduction	35
II-2- Approximation Muffin-Tin	36
II-3- Hypothèse de base	37
II-4- Fonctions de base	39
II-5-a-Méthode des Orbitales Muffin-Tin MTO4	10
II-5-b-Sphères Muffin-tin	13
II-6- Transformée de Fourier de la Pseudo LMTO4	14
II-7- Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel fonctions »	16
II-7-1-Propriétés de la base4	17
II-8-a-Calcul à l'intérieur des sphères (concept des ondes partielles)4	18
II-8-b- Calcul à l'intérieur de la région interstitielle4	19
II-8-c- Calcul sur plusieurs sphères	52
II-9-Augmentation dans la méthode	56
II-10- Matrices hamiltonien et recouvrement	57
II-11-La contribution d'échange et de corrélation6	51
II-12- Orbitales LMTO orthogonales : FP-LMTO	51

REFERENCES	
------------	--

CHAPITRE III : PROPRIÉTÉS PHÝSIQUES DES HEUSLERS

Partie 1 : Rappels bibliographiques

Les Heuslers	68
III .1- Introduction	69

Partie 2 : Résultats et discussions

Résultats et discussions	71
III.2- Détails de calcul	72
III.3-Les propriétés structurales des matériaux ternaires	72
III.3-1-Paramètres de réseaux et de module de compressibilité	72
III.3-2-Les propriétés structurales	73
III.4-Propriétés mécaniques	77
III.4.1-Coefficients élastiques	77
III.5-Les propriétés électroniques	
III.5-1-La structure de bande	
III.5-2-Densité d'états	94
III.6-Propriétés magnétiques	107
REFERENCES	109
Conclusion et perspectives	115

La liste des Figures

I- 1 Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer7
I- 2a Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT . 20
I- 2 b: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)21
I-3 la représentation duale des méthodes (APW)et (LAPW) potentiel « muffin-Tin »} 22
I- 4 Quelques outils numériques DFT et contextes d'utilisations
II-1 Profile des potentiels locaux : complets ''exact'' (Full-potentiel : FP) et sphérique (Muffin-Tin : MT)
II-2 Régions de calculs des approximations de la MTA et de l'ASA, S_R rayon de la
sphère muffin-tin, s : rayon de la sphère atomique de WignerSeitz
II-3 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour 1=0 (lignes continues),
1=1 (tiret) et 1=2 (lignes pointillées). L'énergie ε = -1 et le rayon lisse Rsm=1.0. Pour des
grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés de l'origine, la fonction
lisse se courbe graduel ment en se comportant comme r1 tandis que la fonction standard
a une singularité proportionnelle à $\frac{1}{r^{l+1}}$
II-4 Régions d'action des éléments des dérivées logarithmiques et des matrices constantes de structure
II-5 Profil typique d'une orbitale LMTO centrée sur une sphère atomique \vec{R}
II-6 Contributions partielles des queues des orbitales LMTO's des sphères voisines R' à l'orbitale LMTO de la sphère R
II-7 Cycle auto cohérent de la théorie de LMTO60

II-8 Organigramme principal de calcul de la méthode de la FP-LMTO65
III-1 la forme général les composés Heusler L2169
III-2 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co_2MnGe dans la structure $L2_1$ en utilisant la méthode Vosko et al pour la GGA74
III-3 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co2MnGe dans la structure L2 ₁ en utilisant la LSDA et la GGA
III-4 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co_2MnSi dans la structure $L2_1$ en utilisant la méthode Vosko et al pour la GGA
III-5 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co2MnSi dans la structure L21 en utilisant la LSDA et la GGA
III-6 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co_2MnSn dans la structure L2 ₁ en utilisant la méthode Vosko et al pour la GGA78
III-7 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co2MnSn dans la structure L21 en utilisant la LSDA et la GGA
III-8 la variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour Co2MnGe. Application au calcul de (C11- C12) et(C44) utilisant GGA
III-9 la variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour Co2MnSi. Application au calcul de (C11- C12) et (C44) en utilisant GGA
III-10 la variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour Co2MnSn. Application au calcul de (C11- C12) et (C44) en utilisant GGA
III.11 Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi donnant un métal, semi-conducteur ou un isolant
III- 12 Première zone de Brillouin d'un réseau cf c. Les points de haute symétrie sont indiqués
III-13 Structure de bande électronique du Co2MnGe (Up et Down)
III-14 Structure de bande électronique du Co2MnGe obtenue par (la LSDA Up et Dn)94

III-15 Structure de bande électronique du Co2MnGe obtenue par (la GGA Up et Dn)94
III-16 Structure de bande électronique du Co2MnSi obtenue par (la LSDA Up et Dn)95
III-17 Structure de bande électronique du Co2MnSi obtenue par (la GGA Up et Dn) 95
III-18 Structure de bande électronique du Co2MnSn obtenue par (la LSDA Up et Dn) 96
III-19 Structure de bande électronique du Co2MnSn obtenue par (la GGA Up et Dn)96
III-20 : Structure de bande du Co ₂ MnGe avec la (GGA Up)
III-21 : Structure de bande du Co2MnGe avec la (GGA Dn)
III.22 Densité d'états (DOS) totale de Co2MnGe (GGA)100
III-23 : Structure de bande du Co ₂ MnSi avec la (GGA Up)102
III-24 : Structure de bande du Co2MnSi avec la (GGA Dn)102
III.25 Densité d'états (DOS) totale de Co2MnSi (GGA)103
III-26 : Structure de bande du Co2MnSn avec la (GGA Up)105
III-27 : Structure de bande du Co2MnSn avec la (GGA Dn)105
III.28 Densité d'états (DOS) totale de Co2MnSn (GGA)

La liste des Tableaux

II.1 Contributions orbitales au magnétique (en unité du magnéton de Bohr par atome) 109

III-1 Propriétés structurales de Co₂MnGe en fonction du paramètre du réseaua₀, module de compression B et sa dérivée B'......75

III-6 Différentes transition électronique de Co2MnZ pour la LSDA et la GGA97

III-8 Le Moments magnétiques des composés de Co₂MnZ Heusler 110

INTRODUCTION GÉNÉRALE

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

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LMTO (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals).est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la DFT.

Ce magister, qui tout en étant une initiation à la recherche au titre personnel, a pour but de contribuer à la détermination par la méthode FP-LMTO des propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité), des propriétés électroniques (bandes d'énergie et densité d'états) et des propriétés magnétiques des composés Heuslers : Co2MnGe, Co2MnSn et Co2MnSi.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

Les deux premiers chapitres sont consacrés aux fondements théoriques.

Le premier est destiné au fondement de la théorie de la DFT, les approximations LSDA et GGA.

Le deuxième chapitre présente la méthode FP-LMTO.

Le troisième chapitre définit les composés Heuslers, introduit le code de calcul LmtART et résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison aussi bien avec certains travaux expérimentaux disponibles qu'avec ceux obtenus par d'autres auteurs.



THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

I- Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont intimement liées à la compréhension et l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques en interaction. En principe toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul convenables pour la résolution de ce problème de la mécanique quantique à plusieurs corps.

Depuis le début des années 50 et les travaux historiques de Metropolis et coll. [1], les physiciens ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique tant en physique théorique qu'en physique appliquée. Le calcul numérique intensif est aujourd'hui un enjeu stratégique pour les pouvoirs publics en terme de en plus des grandes firmes technologiques. Par ailleurs, la simulation numérique constitue aujourd'hui un complément essentiel aux techniques de recherches expérimentales dans de multiples domaines notamment de la physique quantique [2] où l'on a le plus souvent recours. En pratique, les simulations requièrent à la fois la définition précise d'un système en question et un modèle physique correct pour que les calculs permettent d'interpréter et/ou de prédire des résultats expérimentaux. Quelque soit le système considère et son niveau de complexité, on doit toujours proposer un certain nombre d'approximations pour mener à bien les calculs sachant bien qu'elles limiteront au final notre capacité d'interprétation.

I-1- L'équation de Schrödinger des états stationnaires

L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ à valeurs *complexes*, appelée fonction d'onde. Cette fonction satisfait :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r},t).$$
(I-1)

Où \vec{r} est le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace ; $V(\vec{r})$ est l'énergie potentielle de la particule étudiée, \vec{V} est le vecteur gradient dont les trois composantes sont $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$; i désigne le nombre imaginaire pur fondamental, *m* est la masse de la particule. Ceci étant admis, il apparaît que la Mécanique Quantique n'est formulable que pour des forces dérivant d'un potentiel ; dés lors, admettre que cette théorie s'applique à toute la Physique à l'échelle Chapitre I :

atomique ou subatomique, c'est admettre que toutes les interactions "fondamentales" dérivent d'un potentiel, au sens usuel ou en un sens généralisé¹.

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$H\boldsymbol{\psi}(\{\boldsymbol{r}_{j}\},\{\boldsymbol{R}_{I}\}) = \boldsymbol{E}\boldsymbol{\psi}(\{\boldsymbol{r}_{j}\},\{\boldsymbol{R}_{I}\}). \tag{I-2}$$

Avec H l'opérateur hamiltonien, $\Psi(\{r_j\}, \{R_I\})$ une fonction d'onde multiparticules décrivant l'état du système (\mathbf{r}_j le vecteur de position de l'électron j et R_I celui de l'ion I) et E son énergie totale. Généralement, l'operateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + T_{ions}(R) + V_{int}(r) + V_{ions}(R) + V_{ext}(r,R)$$
(I-3)

avec T_e et T_{ions} les opérateurs énergie cinétique des électrons et des ions, V_{int} et V_{ions} les potentiels d'interaction entre électrons et entre ions, V_{ext} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les ions². Ces quantités peuvent s'écrire :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_J \nabla_{rj}^2 \quad et \ T_{ions}(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_J \nabla_{RI}^2$$
(I-4)

$$V_{int}(r) = \frac{1}{2} \sum_{j} \frac{e^2}{|r_j - r_k|} \qquad et \qquad V_{ions}(r) = \frac{1}{2} \sum_{j} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_j|}$$
(I-5)

$$V_{ext}(r,R) = \sum_{j,I} \frac{Z_I e^2}{|r_J - R_I|} , \qquad (I-6)$$

avec $\hbar = h / 2\Pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_I la masse de l'ion I et Z_I sa charge.

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est à dire le minimum global de E est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans $V_{int}(r)$, qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons.

C'est pourquoi, nous allons présenter différentes approximations permettant de s'affranchir de cette difficulté.

¹ Pour une particule chargée dans un champ électromagnétique, le potentiel ne dépend pas que des coordonnées mais est également fonction de la vitesse.

² D'autres potentiels externes peuvent agir comme des champs électriques et/ou magnétiques indépendants des ions.

I-2- Approximation de Born-Oppenheimer

La possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel. constitue l'approximation adiabatique de Born et Oppenheimer à cause de la grande différence de leurs masses respectives. Ainsi, ces électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux La configuration électronique peut être ainsi considérée comme complètement relaxée dans son état fondamental pour chaque position occupée par les noyaux durant leurs déplacements et donc, résoudre deux équations de Schrödinger : l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. C'est l'approximation, dite adiabatique. On recherche alors une solution de la fonction $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ sous la forme :

$$\boldsymbol{\psi}_{n}(\{\vec{r}_{j}\},\{\vec{R}_{I}\}) = \boldsymbol{\phi}_{\vec{R}n}(\{\vec{r}_{j}\}) \boldsymbol{\chi}(\{\vec{R}_{I}\}). \tag{I-7}$$

Oû $\chi(\{\vec{R}_I\})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\phi_{\vec{R}n}(\{\vec{r}_j\})$; est la fonction d'onde électronique correspondant aux position \vec{R}_N des noyaux figés.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{1}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right). \quad (I-8)$$

On fait apparaitre un opérateur électronique $H_{\acute{e}l}$ de la forme :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1} \frac{1}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$
 (I-9)

Si on remplace (I-7) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{\acute{e}l}\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{\acute{e}l}(\{\vec{R}_N\})\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}).$$
(I-10)

La fonction $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$ est une fonction propre de l'opérateur $H_{\acute{e}l}$ avec la valeur propre $E_{\acute{e}l}(\{\vec{R}_N\})$, pour des positions $\{\vec{R}_N\}$ des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type de Schrödinger,

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_{N=1}^{N_e}\frac{\Delta_N}{m_N} + E_{\acute{e}l}\left(\{\vec{R}_N\}\right)\right]\chi\left(\{\vec{R}_I\}\right) = E_{nucl} \chi\left(\{\vec{R}_N\}\right).$$
(I-11)

Où $E_{\acute{e}l}(\{\vec{R}_N\})$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (I-10), et E_{nucl} l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les noyaux sont considérés comme « gelés », leur mouvement n'est pas pris en compte. Il reste donc à résoudre l'équation pour l'hamiltonien électronique $H_{\acute{e}l}\{\vec{R}_N\}$, où les $\{\vec{R}_N\}$ sont des paramètres fixés pendant les calculs.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, "l'équation électronique "restant à résoudre demeure encore un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du system dépend des cordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu de façon assez aisée, des approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre « effectivement » l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.



Fig. (I-1): Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer

I-3- Théorie de la fonctionnelle de la densité

I-3-1- Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité, couramment appelée DFT [Density Functional Theory], fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [3], Kohn et Sham [4]. Rappelons que la contribution de Walter Kohn à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, à été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique³ dans des codes de calculs numériques dits *ab initio* pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental. La théorie de DFT se base sur plusieurs approches théoriques permettant de modéliser la structure cristalline d'un solide :

– La DFT de Hohenberg, Kohn et Sham qui fournit les moyens de transformer le problème d'interactions coulombiennes entre les électrons, c'est-à-dire les interactions multiples en un problème à un corps avec un potentiel effectif;

 L'approximation de Born-Oppenheimer (1927), qui consiste en un découplage des degrés de liberté électronique et du réseau, ce qui permet de traiter le comportement des électrons séparément ;

 L'approximation "muffin-tin" qui divise le solide en sphères atomiques avec un potentiel de symétrie sphérique et un espace interstitiel sans structure ;

On peut considérer l'équation de Schrödinger comme une équation d'Euler-Lagrange d'un problème variationnel consistant à rechercher les fonctions d'onde qui minimisent l'énergie totale pour un potentiel donné. Pour résoudre ce problème, on développe la fonction d'onde dans une base de fonctions connues puis on fait varier ces fonctions et leurs coefficients de développement. Le choix de la base caractérise les différentes méthodes utilisées comme LMTO (*Linearized Muffin Tin Orbitals*), etc

³ First principles' dans la littrature internationale.

I-3-2- Etat fondamental

Le but de la DFT c'est de déterminer, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique.

Une formulation moderne mais plus générale et plus rigoureuse due à Lévy est celle qui consiste à considérer un système de N_e électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur V_{ext} (\vec{r}), l'hamiltonien est alors

$$H_{\acute{e}l-\acute{e}l} = T + V_{\acute{e}l-\acute{e}l} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext} \ (\vec{r_i}). \tag{I-12}$$

Où T et $V_{\acute{el}-\acute{el}}$ sont respectivement les termes d'énergie cinétique et l'interaction entre électrons (en général coulombienne).

Pour des densités $\rho(\vec{r})$ obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique $\Psi(r_1, r_2, ..., r_N)$, Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[\rho] = \min_{\phi \to \rho} \langle \phi | T + V_{\acute{e}l - \acute{e}l} | \phi \rangle. \tag{I-13}$$

Où le minimum cherche est pris sur tous les \emptyset qui donnent la densité $\rho(\vec{r})$. $F[\rho]$ est universelle dans le sens où elle ne dépend ni du système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde \emptyset_{EF} et la densité ρ_{EF} . Ainsi les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [3] sont:

-l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. cette fonction peut s'écrire donc, sous la forme :

$$E[E] = \int d^3 \vec{r} \, V_{ext}(\vec{r}) \, \rho(\vec{r}) + F[\rho] \ge E_{EF} \tag{I-14}$$

-pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$\int d^{3} \vec{r} V_{ext} (\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho_{EF}] = E_{EF}.$$
(I-15)

I-4- La DFT en tant que théorie à N corps

On va voir que lors du passage de la fonction d'onde à la matrice densité réduite à un corps et donc à la densité moyenne, aucune information n'est perdue tant que l'on ne traite

que l'état fondamental du système matériel. Le théorème de Hohenberg-Kohn [3], formulé en 1964, énonce que la relation entre la densité et la fonction d'onde est bijective et que la densité contient autant d'informations sur le système que la fonction d'onde. Pour une revue des détails mathématiques de sa démonstration voir les références [10, 11, 3, 13, 14].

I-5-Théorèmes de Hohenberg et Kohn [3]

- Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante prés, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

- L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

I-5-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, M, qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable Ôest une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $O = O[\rho(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \widehat{H} \Rightarrow \left| \psi \left[\rho(\vec{r}) \right] \right\rangle \Rightarrow O \left[\rho(\vec{r}) \right] \left\langle \psi \left[\rho(\vec{r}) \right] \right| \hat{O} \left| \psi \left[\rho(\vec{r}) \right] \right\rangle. Ce \text{ premier théorème de}$$

Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) :

$$E = E\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})\right]; O = O\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})\right].$$
(I-16)

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E\left[\rho(\vec{r})\right]$ selon l'expression :

$$E\left[\rho(\vec{r})\right] \quad F_{HX}\left[\rho(\vec{r})\right] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}.$$
(I-17)

Dans laquelle $F_{HX}\left[\rho(\vec{r})\right]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

I-5-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [3] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction

d'onde $\left(\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0\right)$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left(\frac{\delta E\left[\psi\right]}{\delta\psi}\Big|_{\rho_{0}(\vec{r})} = 0\right),\tag{I-18}$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème [2] peut être énoncé de la façon suivante :

- Pour un potentiel $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ et un nombre d'électrons M donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de

Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E\left[\rho(\vec{r})\right]: \frac{\delta E}{\delta\rho(\vec{r})} = 0$ en appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules : $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = M$.

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G\left[\rho(\vec{r})\right] = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = M.$$
(I-19)

La contrainte devient dans ce cas : $G[\rho(\vec{r})] = 0$ et si l'on introduit une fonction auxiliaire $A[\rho(\vec{r})]$ telle que :

$$A\left[\rho(\vec{r})\right] = E\left[\rho(\vec{r})\right] - \mu G\left[\rho(\vec{r})\right].$$
(I-20)

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\delta A\left[\rho(\vec{r})\right] = \int \frac{\delta A\left[\rho(\vec{r})\right]}{\rho(\vec{r})} \delta\rho dr = 0.$$
 (I-21)

Soit :

$$\delta\left\{E\left[\rho(\vec{r})\right]-\mu\left[\int\rho(\vec{r})d\,\vec{r}-M\,\right]\right\}=0.$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho(\vec{r})]$:

$$\frac{\delta A\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})}\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\left\{E\left[\rho(\vec{r})\right]-\left[\mu\int\rho(\vec{r})d\vec{r}-M\right]\right\}=\frac{\delta E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})}-\mu\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\left[\int\delta\rho(\vec{r})d\vec{r}\right]=\frac{\delta E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})}-\mu\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\left[\int\delta\rho(\vec{r})d\vec{r}\right]=\frac{\delta E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})}-\mu\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\left[\int\delta\rho(\vec{r})d\vec{r}\right]=\frac{\delta E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})}-\mu\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\left[\int\delta\rho(\vec{r})d\vec{r}\right]=\frac{\delta E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})}-\mu\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\left[\int\delta\rho(\vec{r})d\vec{r}\right]$$

(I-22)

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de $\delta A[\rho(\vec{r})]$, il vient :

$$\delta A\left[\rho\right] = \int \left[\frac{\delta E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})} - \mu\right] \delta\rho dr = 0$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho dr = \int \mu \delta\rho dr \qquad (I-23)$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})} = \mu$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho(\vec{r})]$. D'après l'équation (I-17), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF}\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})}.$$
(I-24)

En remplaçant l'équation (I-24) dans l'expression (I-23), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\delta E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF}\left[\rho(\vec{r})\right]}{\delta\rho(\vec{r})}, \qquad (I-25)$$

dans laquelle la quantité \Box représente le *potentiel chimique* électronique du système. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue **l'équation fondamentale du formalis me DFT**.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HF}[\vec{p(r)}]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure

actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [3] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [2].

I-6- Méthode de Kohn et Sham [3]

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes monoparticules, $\varphi_j(\mathbf{r})$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

Cette idée constitue la base des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, Les fonctions d'ondes $\varphi_i(\mathbf{r})$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [5] :

$$\forall j \in [[1; N]] [T'_e(r) + V_{eff}(r)] \phi_j(r) = \mathcal{E}_j \phi_j(r), \qquad (I-26)$$

avec $T'_{e}(r)$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et \mathcal{E}_{j} l'énergie de l'état $\phi_{j}(r)$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{H}(r) + V_{XC}(r),$$
 (I-27)

avec $V_H(r)$ le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation⁴. Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [5,6] :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r'$$
 (I-28)

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \tag{I-29}$$

A ce stade, la résolution les équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel $V_{xc}(r)$ ne présente pas de formulation explicite.

⁴ Le potentiel V_{ions}(R), qui traduit l'interaction coulombienne classique entre les ions, doit être pris en compte pour calculer l'énergie totale du système mais il ne contribue pas aux termes concernant le gaz d'électrons une fois l'ensemble des positions ioniques $\{R_i\}$ fixées ; il est donc omis dans la suite de l'exposé.

Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

I-6-1- Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$

Ce potentiel est le terme crucial de la DFT puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multiarticulés à des fonctions d'onde fictives monoparticules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis à vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergies de corrélation.

A partir des équations (1.3) et (1.26), (1.27) on peut exprimer simplement $V_{XC}(r)$:

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] .$$
 (I-30)

 $V_{xC}(r)$ est donc la différence d'énergies cinétique et d'énergies interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{xC}(r)$ est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible $V_{xc}(r)$ dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

I-6-2- Approximations physiques pour le calcul de $V_{\text{XC}}(r)$

La formulation approchée la plus simple du potentiel $V_{xc}(r)$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, LDA pour "Local Density Approximation", initialement proposée par Kohn et Sham [4]. Le point de départ de cette approximation repose sur le fait que l'on peut assimiler le gaz inhomogène (réel) avec un gaz homogène de même densité $\rho(\mathbf{r})$ pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation par électron c'est-à-dire $\mathcal{E}_{XC}([\rho], r) = \mathcal{E}_{XC}^{hom}([\rho], r)$, et par suite l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire [5, 6] :

$$E_{XC}[\rho] = \int \mathcal{E}_{XC}([\rho], r)\rho(r)dr.$$
(I.31)

De plus, les équations (1.27) et (1.29) permettent de réécrire l'expression du potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ toujours dans le cadre de la LDA comme [5, 6] :

$$V_{XC}(r) = \varepsilon_{XC}([\rho], r) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}([\rho], r)}{\delta \rho(r)}.$$
 (I.32)

Il est bien clair que dans cette approximation, à savoir la LDA, on suppose que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans le gaz réel sont lentes, ceci peut s'avérer parfois assez imprécis. C'est pourquoi une amélioration sensible consiste à tenir compte des variations de $\rho(\mathbf{r})$ en incluant justement le gradient de la densité électronique pour calculer $V_{XC}(\mathbf{r})$: c'est l'approximation de gradient généralisé GGA pour « Generalized Gradient Approximation » Les résultats sont plutôt meilleurs mais ce n'est pas systématique.

Dans nos calculs, nous allons utiliser les fonctionnelles d'échange-corrélation proposées respectivement par Perdew-Wang (PW92) [7] pour l'approximation LDA et par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [8] dans le cas de l'approximation GGA.

La possibilité d'écrire explicitement $V_{xc}(r)$ permet donc de résoudre les équations de Kohn-Sham et d'obtenir ainsi l'énergie de l'état fondamental E.

Forts de nos approximations ci-dessus, nous allons donner une solution particulière des équations de Kohn-Sham ainsi qu'une représentation de l'ensemble des états fictifs $\{\phi_I(r)\}$ sur des bases d'ondes planes spécifiques aux solides cristallins.

I-7- Les approximations utilisées en DFT

I-7-1- L'approximation de la densité locale LDA

Réécrivons l'équation (I.31) en notant qu'il s'agit bien de l'approximation LDA :

$$E_{XC}^{LDA}\left[\rho\right] = \int d^{3}\vec{r}\,\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]. \tag{I.33}$$

Kohn et Sham ont aussi utilisé, pour les systèmes magnétiques la polarisation de spin, par l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) où l'énergie d'échange - corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin $up(\uparrow)$ et down (\downarrow) . L'équation (I.33) se met sous cette forme :

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

$$E_{XC}^{LSDA}\left[\rho(\vec{r})\right] = \int d^{3}\vec{r} \ \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})\right], \qquad (I-34)$$

Avec :
$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$$
 (I-35)

I-7-2- L'approximation du gradient généralisé GGA

De façon identique, l'énergie d'échange-corrélation est explicitement écrite dans le cas de l'approximation GGA, précédemment définie :

$$E_{XC}^{GGA}\left[\rho(\vec{r})\right] = \int d^{3}\vec{r} f_{XC}^{GGA}\left[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})\right].$$
(I-36)

Où f_{XC}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée.

En fait, les différentes variantes des fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation.

L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivante :

$$E_X^{GGA}\left[\rho\right] = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int d^3 \vec{r} \rho_{\sigma}(\vec{r})^{\frac{4}{3}} F_X(x_{\sigma}) . \qquad (I-37)$$

Avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}} . \tag{I-38}$$

Pour le spin σ , le terme x_{σ} représente en quelque sorte le gradient réduit de la densité. La puissance 4/3 au dénominateur pour ρ_{σ} a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension.

Dans la fonctionnelle GGA de Perdew-Wang 91 (PW91)[7], l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_{x}^{PW91}\left[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}\right] = \frac{1}{2}\left(E_{x,\uparrow}^{PW91}\left[2\rho_{\uparrow}\right] + E_{x,\downarrow}^{PW91}\left[2\rho_{\downarrow}\right]\right), \qquad (I-39)$$

où l'on fait apparaître une énergie d'échange pour chaque état de spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (I-37) dans laquelle la fonctionnelle $F_x(x_{\sigma})$ est déterminée à partir d'un développement numérique de la DFT [46] donnée par exemple par l'expression suivante :

$$F_{x}(x_{\sigma}) = \frac{1 + 0.19646x_{\sigma}\sinh^{-1}(7.7956x_{\sigma}) + \left(0.2743 - 0.1508e^{-100x_{\sigma}^{2}}\right)x_{\sigma}^{2}}{1 + 0.19646x_{\sigma}\sinh^{-1}(7.7956x_{\sigma}) + 0.004x_{\sigma}^{4}}.$$
 (I-40)

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

Ceci après avoir modifié légèrement la définition du « gradient réduit » donné par (I-38), d'où

$$x_{\sigma} = \frac{1}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}} \quad . \tag{I-41}$$

Rappelons que les différentes formulations de la GGA diffèrent des unes des autres sur la façon de paramétrer les termes de la LDA et la méthode de construction de $f_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho)$. Elles dépendent aussi du choix des observables que l'on cherche à déterminer (structures électroniques, réactivité, structures de bande des systèmes périodiques).

I-7-3- Application de la DFT au cas des solides cristallins

Dans toute notre étude, nous allons calculer l'énergie de l'état fondamental de phases condensées cristallines, c'est à dire périodiques dans l'espace.

On sait que dans un modèle de cristal parfait, une maille primitive est reproduite indéfiniment dans les trois directions de l'espace pour générer la structure cristalline. Cette maille contient un nœud de réseau (réseau de Bravais).

Qualitativement on peut voir que la forme des fonctions d'ondes effectives $\phi_J(r)$ dépend de la nature périodique des positions ioniques dans le réseau. Le potentiel externe est nécessairement périodique car lié à la position des ions. Donc pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau **R** :

$$V_{ext}(r+R) = V_{ext}(r) \tag{I-43}$$

$$V_{eff}(r+R) = V_{eff}(r) \tag{I.44}$$

Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\phi_J(r)$ doit dépendre de cette périodicité.

La formulation rigoureuse de cette idée est le théorème de Bloch [9]. Lorsque le potentiel possède la périodicité de translation du réseau cristallin, alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi_{j,k}(r) = e^{ik \cdot r} u_{j,k}(r)$$
 (I-45)

$$u_{j,k}(r+R) = u_{j,k}(r)$$
 (I-46)

Cette formulation est intéressante puisqu'elle exprime chaque fonction d'onde comme le produit d'une onde plane $e^{ik \cdot r}$ par une fonction u_j , k ayant la périodicité du réseau cristallin pour chaque vecteur d'onde k appartenant à l'espace réciproque. Chaque fonction u_j , $k(\mathbf{r})$ peut s'écrire de manière explicite sous forme d'une série de Fourier :

$$u_{j,k}(r) = \sum_{G \in [-\infty, +\infty]} c_{j,k,G} e^{iG.r}$$
(I-47)

Avec G un vecteur de translation du réseau réciproque tel que $G.R = 2\Pi p$ avec p entier ; on vérifie alors immédiatement que $u_{j,k}(r+R) = u_{j,k}(r)$

En combinant les équations (1.45) et (1.47) on exprime chaque fonction d'onde $\phi_J(r)$ comme une série de Fourier :

$$\phi_{j,k}(r) = \sum_{G \in [-\infty, +\infty]} c_{j,k,G} e^{i(k+G).r}$$
(I-48)

Ce qui signifie que chaque fonction d'onde $\phi_J(r)$ s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs k dans l'espace réciproque. En pratique il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs k pertinents pour représenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Dans l'ensemble de ce travail nous avons choisi l'approche de Monkhorst-Pack qui produit un ensemble discret et régulier de vecteurs k spéciaux dans la première zone de Brillouin⁵, $\{k\}_{MP}$ [15], pour résoudre ce problème. L'ensemble des vecteurs $\{k\}_{MP}$ constitue un maillage plus ou moins dense de la zone de Brillouin. En pratique-la densité du maillage doit être optimisée à l'aide de tests de convergence sur l'énergie totale de la structure cristalline pour que l'erreur introduite par cet ensemble discret de valeurs soit négligeable sur le calcul de l'énergie totale. Notons que plus la taille de la maille cristalline est importante et plus la zone de Brillouin est petite donc moins le nombre de vecteurs k à prendre en compte est élevée ; en particulier pour des groupements atomiques de très grande dimension (ce qui correspond en pratique à plus de 100 atomes en ab initio) on peut le plus souvent se contenter du vecteur nul c'est à dire le point Γ origine de l'espace réciproque.

Bien que l'ensemble des vecteurs **k** soit maintenant discret et fini, le calcul numérique des $\phi_J(r)$ est irréalisable puisque l'équation (1.48) implique que la base d'ondes planes soit infinie pour chaque vecteur k. D'un point de vue physique les coefficients $c_{j,k,G}$ prennent des valeurs négligeables lorsque $|G| \rightarrow \infty$. Il est donc possible de borner l'ensemble des vecteurs de translation du réseau réciproque en considérant que les valeurs des $c_{j,k,G}$ sont nulles lorsque $|G| > |G_C|$ avec |G| le module de coupure. On associe à cette valeur une énergie cinétique de coupure \mathbf{E}_c définie par :

$$E_{c} = \frac{\hbar^{2} |k+G|}{2m_{e}}$$
(I-49)

⁵La première zone de Brillouin est l'équivalent dans l'espace réciproque de la maille primitive dans l'espace réel.

Chapitre I :

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

Ce qui revient à dire que les fonctions d'onde ayant de faibles énergies cinétiques sont plus importantes que celles présentant des énergies cinétiques élevées. De la même façon que pour la densité du maillage de la zone de Brillouin, l'énergie cinétique de coupure doit être optimisée de telle sorte que la restriction du nombre d'ondes planes dans les bases nécessaires à la représentation des états fictifs ne constitue pas une erreur importante sur l'évaluation de l'énergie totale.

Cette implication impose une limite à la taille de la base d'ondes planes à prendre en compte pour chaque $\phi_{I,K}(r)$ en chaque vecteur k :

$$\forall_{j} \in [\![1;N]\!], \forall k \in \{k\}_{MP} \phi_{j,k}(r) = \sum_{|G| < |G_{c}|} c_{j,k,G} e^{i(k+G).r}.$$
(I-49)

En substituant les équations (1.49) dans les équations (1.26) puis en intégrant sur l'espace réel pour chaque particule fictive j en chaque vecteur \mathbf{k} , les équations de Kohn-Sham s'écrivent [6]:

$$\forall G \sum_{|G'| < |G_0|} \left[\sum_{|G'| < |G_c|} \frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{eff} (G - G') \right] c_{j,k,G} = \mathcal{E}_{j,k} c_{j,k,G}, \quad (I-50)$$

avec δ le symbole de Kronecker.

Dans ce paragraphe nous avons rappelé que pour un solide cristallin chaque fonction d'onde fictive $\phi_J(r)$ est représentée en chaque vecteur $k \in \{k\}_{MP}$ dans la zone de

Brillouin par une série de Fourier.

Dans la section suivante nous décrivons la méthode de résolution itérative des équations de Kohn-Sham.

I-8- Résolution itérative des équations de Kohn-Sham

La recherche du minimum global de E[n] consiste à chercher les N plus petites valeurs propres ϵ_i des équations (I.26).

Les équations de Kohn-Sham sont résolubles de manière itérative [6, 5]. On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro i, $n_i^{\text{entré e}}$ (**r**) dont on déduit un potentiel effectif d'entrée $V_{eff}^{entr ée}$ (**r**). La résolution des équations de Kohn-Sham produit un ensemble de N énergies associées à N fonctions d'ondes fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour chaque particule fictive j en chaque point $k \in \{k\}_{MP}$ par une opération de diagonalisation⁶; les $\in_{J,K}$ étant les valeurs propres et

⁶ Cette technique de résolution est simple à implémenter dans un code de calcul mais ce n'est pas la plus efficace. En effet, il peut être plus intéressant de relaxer les degrés de liberté électroniques globalement de telle sorte que

les $c_{j,k,G}$ les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas i:

$$n_{i}^{sortie}(r) = \sum_{k \in \{k\}_{MP}} \left[\sum_{j} |\phi_{j,k,i}(r)|^{2} \right],$$
(I-51)

ce qui permet de calculer un potentiel effectif de sortie V_i^{sortie} $eff(\mathbf{r})$ donc l'hamiltonien de Kohn-Sham (terme entre crochets dans les équations (I.8)). On construit ensuite une densité électronique d'entrée pour le pas de calcul $i + 1 : n_{i+1}^{entr} \stackrel{ée}{=} (\mathbf{r})$.

Dans le cas le plus général c'est une fonction des densités d'entrée et de sortie au pas i : $n_{i+1}^{entr \acute{e}e}(\mathbf{r}) = f\left(n_i^{entr \acute{e}e}(\mathbf{r}), n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r})\right)$. Plusieurs formes explicites de f pour la résolution d'équations de façon auto-cohérente existent dans la bibliographie ; nous précisons ici la plus simple⁷ qui consiste à écrire $n_{i+1}^{entr \acute{e}e}(\mathbf{r})$ comme une combinaison linéaire de $n_{i+1}^{entr \acute{e}e}(\mathbf{r})$ et $n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r})$ [16] :

$$n_{i+1}^{entrée}(r) = \alpha n_i^{entrée}(r) + (1-\alpha) n_i^{entrée}(r)$$
(I-52)

avec α un paramètre constant à chaque itération.

Les itérations aboutissent lorsque les densités électroniques d'entrée et de sortie sont assez proches l'une de l'autre ce qui correspond à un ensemble d'états propres { ϕ_I }.

La densité électronique n(**r**) est celle de l'état fondamental, n_0 et $E(\{\phi_I\}, \{R_I\}) = E[n_0]$.

pour un ensemble d'états fictifs donnés $\{\phi_J\}$ on soit capable de déterminer itérativement l'ensemble des états propres de l'état fondamental tels que $E = E(\{\phi_J\}) = E[n_0]$. Il y a deux méthodes possibles pour déterminer le minimum global de E[5]:

⁻ une approche indirecte dérivée de l'approche type dynamique moléculaire ab initio de Car-Parinello[17].

⁻ une approche directe dérivée de la méthode très générale des gradients conjugues à travers la démarche de Teter et coll. [6].

⁷ Il existe en effet au moins deux autres approches : l'algorithme d'Anderson [20] et un algorithme basté sur les gradients conjugués développé par Annett [18] et Gonze [19].



Fig. (I-2)a : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT



Fig. (I-2) b: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-9-Les méthodes de calculs

I-9-1-Introduction

Rappelons encore fois que l'étude quantitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge,etc. est l'un des problèmes les plus ardus. Cependant, plusieurs efforts ont été concentrés dans ce domaine pour une détermination précise de ces propriétés. La connaissance de la dépendance en vecteur du réseau réciproque de la zone de *Brillouin-k*. la relation de dispersion $E_n(k)$ de toutes les bandes de valence et de conduction ainsi que les fonctions d'ondes associées aux transitions inter-bandes ne peuvent se modéliser que son l'analyse des éléments de symétrie de la structure cristalline, et sous un choix judicieux du potentiel cristallin réel.

Dans ccs dernières années, des méthodes très puissantes ont été formulées dans le but de calculer toutes ces propriétés précisément la structure de bandes, Parmi elles :

La méthode du *pseudo potentiel ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) [21.22]. la méthode des fonctions de Green (KKR} [23, 24], la méthode linéaire de la combinaison des orbitale atomiques (LCAO) [25]. et la méthode linéaires des orbitales muffin-tin(LMTO)[26,27].

Ces méthodes peuvent être divisées en trois groupes, les méthodes de premier principe tel que la méthode du *pseudo potentiel*, les méthodes *empirique* où phénoménologique (en utilisaient les données expérimentales pour déterminer les autres paramètres) et les méthodes *semi-empiriques* tel que la méthode LMTO et KKR.

La structure de bandes d'un solide comme est définie comme la dépendance de l'énergie de l'électron $\varepsilon_n(K)$ en fonction du vecteur d'onde dans les diverses bandes d'énergie.

I-9-2-La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 *Slater* [3], a développé la méthode (APW), qui repose sur les considérations suivantes :

Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « $muffin Tin \gg (MT)$ présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT

De rayon R_a . 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 basses différentes selon la région considérée : solution radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphére MT et ondes planes dans la région interstitielle (fig. I-3)



Figure. (I-3) : la représentation duale des méthodes (APW)et (LAPW) :{potentiel « muffin-Tin »}.

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{G} C_{G} e^{i(G+K)r} & r \in j \\ \sum_{lm} A_{lm} U_{1}(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases}$$
(I-53)

Avec : Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphérique 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 :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r U_1(r) = 0$$
 (I-54)

V(r) représentent le potentiel *Muffin-Tin* et E_1 l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I-55) sont orthogonales à tout état propre du cœur.

Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [8], comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2}$$
(I-55)

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I-56) et en l'intégrant par parties.

Slater [28,29], justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes 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 $\phi(r)$ à la structure de la sphère MT, les coefficients A_{ml} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calcul algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^{l}}{\Omega^{1/2} U_{1}(R_{\alpha})} \sum_{G} C_{G} J_{l} (|K + g|R_{\alpha}) Y_{lm}^{*} (K + G)$$
(I-56)

Où R_{α} représente rayon de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des onde plans C_G. Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*, les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et en obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*).

Les fonctions *APWs* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande 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 n nécessaire de traiter le détermination 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-57).

En effet, suivent la valeur du paramétrer E_l , la valeur de $U_l(R_{\alpha})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entartant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode *APW* one été apportées, notamment celles propriétés par *Koelling* [30], et par *Andersen* [26].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_1(r)$ et des leur dérivées par rapport à l'énergie U(r) donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW

I-9-3-La méthode du pseudo- potentiel

L'utilisation du *pseudo-potentiel* [31], dans le formalisme de la fonctionnelle de densité (DFT), a prouvé son efficacité dans les dernières années par les calculs et les prédications des propriétés de l'état fondamental des solides [32, 33].

Ce sucées est surtout attribué à l'introduction des potentiels à norme conservée qui ont des propriétés désirées comme la transférabiliré.

Une autre partie de ce succès est causée par le fait qu'il est possible d'obtenir des résultats qui s'accorde avec l'expérience en utilisant la LDA pour l'échange et la corrélation.

Le concept de base du *pseudo-potentiel* est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensible à la configuration atomique, car le théorème de *Bloch* quoiqu'il suppose que les fonction d'ondes peuvent être développées en utilisant des ondes plans, la base d'ondes planes est habituellement peu adaptée à l'expansion des fonctions d'ondes électroniques parce qu'un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour étendre les limites étroites des orbitales du cœur et pour suivre les oscillations rapides des fonctions d'ondes des électrons de valence dans la région du cœur.

Une base d'ondes planes extrêmement large est nécessaire pour effectuer un calcul tout électrons, et un temps énorme et nécessaire pour calculer les fonctions d'onde électronique.

L'approximation du *pseudo-potentiel (Phillips 1958)*[34], permet d'étendre les fonctions d'ondes électronique en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes dans la base. Cependant il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent plus des électrons de valence que des électrons du cœur. L'approximation du *pseudo-potentiel* exploite ceci en élimination les électrons du cœur. Le fort potentiel ionique est remplacé par un *pseudo-potentiel* faible qui agit sur des *pseudo-potentiels* d'ondes plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence. Ainsi la sophistication et l'efficacité du *pseudo-potentiel* ont évolué considérablement depuis la construction de *Phillips-Kleinman*. Cette évolution à été motivée par les buts suivant.

- 1- le premier de tous est que le *pseudo-potentiel* doit être aussi lisse que possible, c'est à dire qu'il doit permettre l'expansion des pseudo-factions d'ondes de valence en utilisant un faible nombre d'ondes planes que possible.
- 2- Il doit être aussi transférable que possible pour assurer la fiabilité des résultats dans les applications de l'état solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent du potentiel
- 3- La pseudo-densité de charge construite en utilisant les pseudo-fonctions d'ondes reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible. Le concept de la norme conservée [35, 36]. représente un importent avantage dans la réalisation de ces buts. Avec le pseudo-potentiel a norme conservée, les pseudo-fonctions d'ondes (et le potentiel) sont construit à être égales aux fonctions d'ondes actuelles (et le potentiel) à l'extérieur de quelques rayons; de coupure r_c. A l'intérieur de r_c, les
pseudo-fonctions d'ondes différent des varies fonction d'ondes. mais la norme les Contraint à égales :

$$\int_{0}^{r_{c}} r^{2} \varphi^{ps^{*}}(r) \varphi^{ps}(r) dr = \int_{0}^{r_{c}} r^{2} \varphi^{*}(r) \varphi(r) dr$$
(I-57)

Où les fonctions d'ondes sont référées à l'état atomique de référence. bien sur la fonction d'onde et la valeur propre de l'énergie sont différents moments angulaires *l*, et ceci implique que le *pseudo-potentiel* doit être aussi dépendant de *l*.

Les *pseudo-potentiel* de ce type sont souvent appelés semi-locale (*le pseudo-potentiel* qui utilise le même potentiel pour toutes les composantes du moment angulaire de la fonction d'onde est appelé *pseudo-potentiel* locale).

La conservation de la norme aussi que, les dérivés logarithmique des deux fonctions d'onde soient égaux à une énergie de référence, aussi bien pour les premiers dérivés. Donc la différence entre les deux dérivés logarithmique est du deuxième ordre par rapport à la divulsion de la référence et ceci aide à assurer la transférabilité des pseudo-potentiels à norme conservée.

Les méthodes pour construire les *pseudo-potentiels* à norme conservée ont été développées par *Hamann* et ces collaborateurs [37]. Et raffinées par *Bachelet* et ces collaborateurs (BHS) [38] qui ont tabulé des *pseudo-potentiel* précis pour tous les éléments des tableaux périodiques,

Kerker [39] a présenté une approche alternative qui donne des *pseudo-potentiels* de la même qualité. Plusieurs modifications des formalisations de BHS et *Kerker* ont été développées pour améliorer les *pseudo-potentiels* résulta en terme de transférabilité et de dureté, par *Vanderbilt* [40], *Shirley* et ces collaborateurs [41], *Rappe* et ces *collaborateurs*[42], *troullier* et *martins*[43], et par *kresse* ces *collaborateurs* [44]. Ces modifications exploitées la flexibilité dans le choix de la *pseudo-fonction* d'onde avec le r_c. Si on décrit maintenant le calcul de l'énergie totale pour un système électronique en utilisant le *pseudo-potentiel* à norme conservée et une base d'ondes planes dans la théorie de la fonctionnelle de densité, avec la LDA, on a :

$$E\left[\left(\rho(r)\right)\right] = T\left[\rho(r)\right] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}\left[\rho(r)\right] + \int V_{ext}(r)\rho(r) dr \qquad (I-58)$$

Où T est l'énergie cinétique dans un système d'électrons non interagissant, le deuxième terme est l'interaction classique de Coulomb, et E_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation. La densité à un électronique et l'énergie cinétique est obtenue par l'équation de KS :

Chapitre I :

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}\right] \psi_i(r) = \lambda_i \psi_i(r)$$
(I-59)

Avec

$$T\left[\rho(r)\right] = \sum_{i=1}^{M} \psi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2}\Delta\right) \psi_i(r) dr \qquad (I-60)$$

Et :

$$\rho(r) = \sum_{i}^{M} |\psi_{i}(r)|^{2}$$
 (I-61)

Où i spécifie l'état propre d'un électron, $\psi_i(r)$ est sa fonction d'onde, et M est un nombre des états occupés. La normalisation est imposée à la fonction d'onde comme suit :

$$\int |\psi_i^*(r)|^2 dr = 1$$
 (I-62)

La fonction d'onde est exprimée en onde planes :

$$\psi_{i,k}(r) = \sum_{G} \psi_{i,k}(G) e^{i(k+G)}$$
(I-63)

Où i est l'indice de bande, k est un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin, G est un vecteur du réseau réciproque et $\psi_{i,k}(G)$ est un coefficient de l'onde plane. L'équation de KS (I-59) dans l'espace des moments est écrite comme :

$$\sum_{G} \left[\frac{1}{2} (k + G)^2 \delta_{G,G'} + V_{k+G,k+G'} \right] \psi_{i,k}(G) = \lambda_{i,k} \psi_{i,k}(G)$$
(I-64)

Avec :

$$V_{k+G,k+G'} = V_{H}(G+G') + V_{xc}(G-G') + V_{local}(G-G') + \sum_{l} V_{non-local}^{l}(k+G,k+G')\hat{P}_{l} \quad (I-65)$$

Où $\lambda_{i,k}$ est la valeur propre et \hat{P}_l est un opérateur de projection pour l.

Les densités de charges dans l'espace réel et l'espace de moments étant :

$$\rho(r) = \sum_{i}^{occ} \sum_{k} \rho_{i,k}(r) \tag{I-66}$$

Avec :

$$\rho_{j,k}(r) = \left| \sum_{G} \psi_{j,k}(G) e^{iGr} \right|^2$$
(I-67)

Et dans l'espace G :

$$\rho(G) = \frac{1}{\Omega} \int \rho(r) e^{-iGr} dr = \sum_{i}^{occ} \sum_{k} \rho_{i,k}(G)$$
(I-68)

Avec

$$\rho_{i,k}(G) = \frac{1}{\Omega} \int \rho_{i,k}(r) e^{-iGr} dr = \sum_{G'} \psi_{i,k}^* (G' - G) \psi_{i,k}(G')$$
(I-69)

Où l'intégration est sur le volume de la cellule unité Ω .

On obtient premièrement les $\psi_{i,k}(G)$ comme vecteur propres et ensuite on calcule $\rho_{i,k}(r)$, Finalement l'expression de l'énergie totale est :

$$E_{total}^{(n)} = \sum_{i}^{occ} \sum_{k} \lambda_{i,k} - 4\pi \Omega \sum_{G \neq 0} \frac{\rho^{*(n-1)}(G)}{G^2} \rho^{(n)}(G) - \sum_{G} V_{xc}^{*(n)}(G) \rho^{(n)}(G) + 4\pi \Omega \sum_{G \neq 0} \frac{\rho^{*(n)}(G)}{G^2} \rho^{(n)}(G) + \sum_{G} E_{xc}^{*(n)}(G) \rho^{(n)}(G) + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald}$$
(I-70)

Où l'indice n implique la nième itération ($\alpha_1 Z$) est le terme de correction du pseudopotentiel local, et γ_{Ewald} est le terme d'Ewald qui est une énergie électronique des électrostatique des ions et la partie uniforme de la densité de l'électron.

I-9-4-La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)

La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomique (LCAO)[25], basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Dans l'approximation d'un seul électron, le spectre d'énergie d'électron dans le cristal peut être déterminé à partir de l'équation de Schrödinger :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$
(I-71)

Où $U(\vec{r})$ est un potentiel périodique exercé sur les électrons dans le cristal.

On peut admettre l'idée que la solution de l'équation (II-74)peut être développée en une série d'un ensemble complet de fonctions.

Cette dernier sera la solution cherchée.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \varphi_i(\vec{r})$$
 (I-72)

Si on se limite à un certain nombre fini de termes dans la série, on peut avoir une solution approximative du problème.

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

En pratique, on sélectionne un certain ensemble, pas nécessairement complet de fonction φ_1 , $\varphi_2 \dots \varphi_i$, qui convient au problème et qui satisfait les conditions aux limites. On construit donc une combinaison linéaire des ces fonction :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{l} C_i \varphi_i(\vec{r}) \tag{I-73}$$

Les efforts des chercheurs dans le domaine des méthodes de calculs du spectre électronique ont été orienté pour trouve une procédure qui permette de construire les fonctions de base φ_i . De plus, ces fonctions devraient être choisies de telle sorte que les calculs de la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{r})$ soient très simples.

La nature des fonctions d'essai utilisées pour les calculs peut servir comme étant une caractérisation qui distingue une méthode d'une autre.

La méthode linéaire de la combinaison d'orbitales atomique (LCAO) [25], ou des liaisons fortes ou de Bloch qui l'a proposé pour la première fois [25], consiste à construire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques située sur différent atomes du cristal.

Les coefficients correspondants représentent les valeurs de l'onde plane $exp(i\vec{k}\vec{R})$ aux différentes positions R sur lesquelles les atomes localisés.

La méthode LCAO [25]peut être utilisée comme une méthode d'interpolation. Ceci veut dire qu'on peut facilement avoir des solutions des bandes d'énergie en une pointe arbitraire dans la zone de Brillouin, alors que pour la plupart des autres méthodes approximatives ceci reste difficile.

La combinaison linéaire des fonctions atomiques $\varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R})$ d'un électron dans un atome isolé situé au point R, avec a = (n, l, m), est donnée par :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}}^{\infty} C_{\vec{R}} \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R})$$
(I-74)

Puisque le réseau est périodique, les C_R sont choisis de telle façon que la fonction ci-dessus puisse satisfaire la condition de périodicité de Bloch.

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{ikR}\psi(\vec{r}) \tag{I-75}$$

En posant $C_{\vec{R}} = \exp(i\vec{k}\vec{R})$, on donne :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{R})\varphi_{\alpha}(\vec{r}-\vec{R})$$
(I-76)

Cette sommation est appelée la sommation de Bloch.

Pour un état s caractérisé par une symétrie physique, l'énergie E_k d'un électron résultante des interactions entre seulement les premiers proches voisins séparés par R_0 est donnée par :

$$E(\vec{k}) = E_a - \alpha - \beta \sum_{\vec{R}_0} Exp(i\vec{k}\vec{R}_0)$$
(I-77)

Où E_a c'est l'énergie de l'atome isolé, α représente l'énergie électronique de l'électron dans l'état φ_a , et β est l'énergie d'interaction entre les premiers proches voisins.

En résumé, cette méthode est bien adapter au calcul des bande profondes, moins adapter au calcul des bandes de valence et peu aux bandes de conduction. La méthode LCAO [25], s'inspire de l'idée que les états électronique dans le cristal sont essentiellement, des états atomiques, plus ou moins perturbés par la nature périodique du cristal [45].

L'implantation de cette méthode a donné des résultats faibles, par exemple pour l'énergie de liaisons des molécules des clusters.



Fig. (I- 4) Quelques outils numériques DFT et contextes d'utilisations.

RÈFÈRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.T. Teller, E.J. Teller Equation of state Calculation by Fast Computing Machines' J. of Chem. Phys. 21 1087 (1953).
- [2] A. Steane 'Quantum computing' Rep. on Prog. in Phys. 61, 117 (1998).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn -Inhomogeneous Electron Gas- Phys. Rev. B136 864 (1964).
- [4] W. Kohn and L.J. Sham 'Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects' Phys. Rev. 140 :A, 1133 (1965).
- [5] R.M. Martin `Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004).
- [6] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos "Iterative minimisation techniques for iterative ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [7] J.P. Perdew, Y. Wang `Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy' Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof `Generalized Gradient Approximation Made Simple' Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [9] C. Kittel `Introduction à la physique de l'état solide' John Wiley & Sons, 8 ed. (2005).
- [10] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory (Springer, Berlin, 1990).
- [11] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [13] M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982).
- [14] E. H. Lieb in Density Functional Methods in Physics, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia, (Plenum, New York, 1985).
- [15] H.J. Monkhorst, J.D. Pack `Special points for Brillouin-zone integrations' Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [16] P.H. Dederichs and R. Zeller `Self-consistency iterations in electronic-structure calculations' emphPhys. Rev. B 28, 5462 (1983).
- [17] R. Car and M. Parrinello `United Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory' Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).

- [18] J.F. Annett `Effciency of algorithms for Kohn-Sham density functional theory' Comput. Mater. Sci. 4, 23 (1995).
- [19] X. Gonze `Towards a potential-based conjugate gradient algorithm for
- [20] D. Anderson `Iterative procedures for nonlinear integral equations' J. of the Assoc. Comput. Mach. 12, 547 (1965).
- [21] J.C. Slater phys. Rev. 51,846 (1937).
- [22] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A. C Switendick, A procedure fore calculating electron energie bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics, vol 8, academic press, New York, 1968,63.
- [23] Korringa. J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, physica, 13,392, (1947).
- [24] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to metallic lithium, phys. Rev. 49, 1111, (1954)
- [25] O. K. Andersen, in computational method in band theory (Plenum, New York, 1971);O. K. Andersen and R. V. Kasowski, Phys. Rev. B4, 1064 (1971).
- [26] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [27] E. Wimmer, H. Krakaner, M. Weinert, and A. J. Fremann. Phys. Rev. B24, 864 (1982).
- [28] J. P. Perdew and Zunger A., phy. Rev B23, 5048, (1981).
- [29] Hedin L. and Lundqvist B. I., J. Phys. C4, 2064, (1981).
- [30] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F5. 2041 (1975).
- [31] D. Singh, planes waves, pseudopotentiels and the LAPW method (1994).
- [32] M. T. Yin and L. Marvin. Cohen, Phys. Rev. B26, 3259 (1982), Phys. Rev. B26, 5668 (1982).
- [33] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, 697 (1983).
- [34] J. C. Phillips, Phys. Rev.112, 685 (1985).
- [35] W. C. Top and J. J Hopfield, Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [36] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B16, 5212 (1977).
- [37] D. R. Hamman, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett 43, 4199 (1979).
- [38] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter, Phys. Rev. B26, 4199 (1982).
- [39] G. P. Kerker, J. Phys. C13, L189 (1980).
- [40] D. Vanderbilt, phys. Rev. B32, 8412 (1985).
- [41] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B40, 3652 (1989).

- [42] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B41, 1227 (1990).
- [43] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B43, 1993 (1991).
- [44] G. Kresse, J. HAfner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1995).
- [45] C. Herringa and Vogt, Phys. Rev. 101, 944 (1956).
- [46] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).

CHAPITRE II

MÉTHODE FP-LMTO

II-1-Introduction

A la différence de la méthode des orbitales atomiques (AO's), de celles des ondes planes (PWs) et du Pseudo-potentiel (PP), Koelling, Arbman et Anderson et al ont développé les deux méthodes linéarisées [LAPW & LMTO]. Elles se distinguent en premier lieu, par une technique commune de construction de leurs fonctions de base à travers le recours au concept des ondes partielles, un concept appliqué aussi par les méthodes rigoureuses APW et KKR. En second lieu, ces deux méthodes linéarisées sont caractérisées par une utilisation d'éléments de matrices linéaires en énergie offrants ainsi un gain conséquent en temps de calculs, à l'opposé des méthodes APW et KKR se servants des éléments de matrices non-linéaires (en énergie) très coûteux en temps de calculs [1].

La méthode de calcul utilisée dans notre travail est la méthode LMTO (Linear muffintin orbital). Le potentiel self consistent utilise dans cette méthode est base sur l'approximation de la densité local (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilise dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces approximations sont standards et sont largement utilisées comme approche pour l'étude des propriétés « électriques des matériaux ». L'objectif le plus important ici est toujours la description des systèmes à plusieurs particules. Comme nous l'avions déjà dit, les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger ne sont possibles que pour quelques systèmes très simples, et que numériquement des solutions exactes peuvent être trouvées pour un nombre restreint d'atomes et de molécules. Cependant, la plupart des cas, tels que la réaction des surfaces, les interactions électron-électron dans les solides exigent l'utilisation du modèle Hamiltonien ou des arrangements de calcul informatique simplifiés.

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base a proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif sil'approximation de la sphère atomique est employée.

II-2- Approximation Muffin-Tin

L'approximation muffin-tin (*MTA*) est basée sur l'idée initiale, suggérée pour la première fois par Slater (1937), d'une approximation du cristal par un réseau de sphères muffin-tin juxtaposées, de rayons, S_R et centrées sur les différents sites \vec{R} du réseau cristallin, Fig.2. A l'intérieur des sphères, des potentiels de formes sphériques sont utilisés contre un potentiel plat V_{mtz} (constant) en dehors, dans la région extérieure (interstitielle). Le potentiel effectif de *Kohn-Sham* affectant chacun des électrons du système et résultant de ces dernières considérations de la *MTA* est développé sous la forme :

$$V_{KS}(\vec{r}) = \sum_{R} V_{R}(r_{R}) + V_{mtz} \quad . \tag{II,1}$$

Le potentiel local (atomique) $V_R(\vec{r}_R)$ propre à chaque sphère \vec{R} est constitué par le terme sphérique $V_R(r_R)$ et par le terme du muffin-tin zéro (mtz)¹ V_{mtz} (choisi comme origine des potentiel), Fig. (II.1)



Fig. (II.1) : Profile des potentiels locaux : complet 'éxact'' (Full-potentiel : FP) et sphérique (Muffin-Tin : MT)

 $^{^{1}}$ mtz : potentiel origine (Muffin Tin Zero)

Ainsi, dans l'approximation de la MTA. Le potentiel local atomique associé à chacune des sphères \vec{R} et résultant de l'approximation de la LDA et GGA, Eq. (I, 34) et (I.37), (*cf.* § (*chapitre. I*) est exprimé sons la forme sphérique (centrale) suivante :

$$V_{R}(r_{R}) = -\frac{Z_{R}}{r_{R}} + \int_{0}^{S_{R}} \frac{\rho_{R}(r_{R})}{|\vec{r}_{R} - \vec{r}_{R}|} \cdot 4\pi r_{R}^{2} dr_{R} + V_{MAD}(r_{R}) + V_{XC}[\rho_{R}] \qquad (II,3)$$

Le potentiel de *Madelung* résultat d'une application du théorème de *Gauss*² et d'un développement multipolaire du facteur $\frac{1}{r_{R'}}$ eu termes isotropes 1/d (*d* distance interatomique) autour du site \vec{R} est un potentiel de forme sphérique manifestant un ordre à longue distance (portée) [3] :

$$\sum_{R' \neq R} \left\{ -\frac{Z_{R'}}{r_{R'}} + \int_{R'} \frac{\rho_R(\vec{r}_{R'})}{|\vec{r}_{R'} - \vec{r}_{R'}|} dr_{R'} \right\} \approx \sum_{R' \neq R} \frac{\tilde{Z}_{R'}}{|\vec{R} - \vec{R'}|} \equiv V_{MAD}(r_R). \quad (II, 4)$$

En général, ce dernier terme qui est estimé par la méthode *d'Ewald* (avec des sommes tronquées dans les deux espaces réel et réciproque) est directement liée à l'écart par rapport à la neutralité locale, interprété en terme de la différence entre la charge nette de l'atome \vec{R} et celle de ses électrons : $\vec{Z}_R = Z_R - N_R N_R$ décrivant l'occupation électronique d'un atome \vec{R} :

$$N_{R} = \int_{R} \rho_{R}(\vec{r}_{R}) d\vec{r}_{R} = \int_{0}^{3_{R}} \rho_{R}(\vec{r}_{R}) . 4\pi r_{R}^{2} dr_{R}. \qquad (II,5)$$

D'une manière similaire, le comportement des densités atomiques locales $\rho_R(\vec{r}_R)$ mises œuvre par l'approximation de la *MTA* est similaire à celui des potentiels :

$$\rho_R(\vec{r}_R) = \begin{cases} \rho_R(r_R) & r_R \leq s_R \\ \rho_I & r_R > s_R \end{cases}.$$
(II,6)

Pour le cas spin-polarisé, l'équation. (II,3) est explicitée sous la forme :

$$\int_{R^{+}} \frac{\rho_{R}(r_{R})}{|\vec{r}_{R^{+}} - \vec{r}_{R^{+}}|} d\vec{r}_{R^{+}} \approx \frac{1}{|\vec{r}_{R^{+}}|} \int_{R^{+}} \rho_{R^{+}}(\vec{r}_{R^{+}}) d\vec{r}_{R^{+} \text{ Avec }} \vec{r}_{R^{+}} \in \vec{R}'$$

² Le théorème de Gauss stipulant l'égalité des potentiels générés dans l'espace : l'un en un point $\vec{r}_{R'}$ situé à

l'extérieur d'une sphère chargée \vec{R} 'et l'autre par une distribution de charge sphérique concentrée au centre de la sphère en question [14] :

$$V_{R}^{\uparrow(\downarrow)}(r_{R}) = -\frac{Z_{R}}{r_{R}} + \int_{0}^{s_{R}} \frac{\rho_{R}(r_{R})}{|\vec{r_{R}} - \vec{r_{R}}|} \cdot 4\pi r_{R}^{2} dr_{R}^{\prime} + V_{MAD}(r_{R}) + V_{XC}^{\uparrow(\downarrow)}[\rho_{R}] \cdot (II,7)$$

La procédure appliquée pour une suppression de l'espace interstitiel, dans un premier temps, entre les sphères *muffin-tin's* est basée sur une l'application de l'approximation des sphères atomiques (ASA) à l'origine de l'élimination des régions interstitielles après une substitution des sphères muffin-tin's par des sphères atomiques $S_R \rightarrow S (\equiv S_{WS})^3$. En pratique, l'élimination de la région interstitielle a pour avantage un gain appréciable en temps de calculs des éléments de matrices hamiltoniens et de recouvrements [4]. Fig. 2.



I : Région des sphères

II : Région Interstitielle

III : Région du vide

Fig. (II.2) : *Régions de calculs des approximations de la MTA et de l'ASA, S*_R rayon de la sphère muffin-tin : rayon de la sphère atomique de Wigne.-Seitz [5].

³ L'approximation de l'ASA est basée sur une réduction autant que possible des espaces interatomiques (i.e. des régions interstitielles) à travers une substitution des sphères *muffin-tin* par des sphères atomiques de *Wigner-Seitz* de plus grandes dimensions et à faibles recouvrements : $s + s' - d/d \le 16\%$, où d = |R - R'| est une distance interatomique.

II-3- Instruction de base

On suppose que l'espace cristallin est divise en sphères d'atome centre et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentes par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères:

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L} \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^{l} Y_{L}(r). \qquad (II,8)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L} V_{L\tau}(r_{\tau}) i^{l} Y_{L}(r) . \qquad (II,9)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0. \tag{II,10}$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{l,k\tau} A_{l,k\tau}^{k\lambda} \cdot \chi_{l,k\tau}^{k}(r) , \qquad (II,11)$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{l,k\tau} \left\langle \chi_{l',k'\tau'}^{k} \middle| -\nabla^2 + V \middle| \chi_{l,k\tau}^{k} \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{l',k'\tau'}^{k} \middle| \chi_{l,k\tau}^{k} \right\rangle A_{l,k\tau}^{k\lambda} = 0.$$
 (II,12)

II-4- Fonctions de la base

L'espace est divise en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérives d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_V . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_V = k_V^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_V^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilises afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique. LMTO évite ce problème.

La stratégique générâtes pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principal variationnelle. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitiel. Les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de *Hanke* aussi bien que de calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{l,k\tau}(r_{\tau}) = \Phi^{H}_{l,k\tau}(r_{\tau}) \qquad r_{\tau} < S_{\tau}, \qquad (II,13)$$

et

$$\chi_{l,k\tau}(r_{\tau}) = H^{H}_{l,k\tau}(r_{\tau}) \qquad r_{\tau} > S_{\tau} . \qquad (II,14)$$

Où $\Phi_{l,k\tau}^{H}$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_{V} et Φ_{V} avec la condition de 1' augmentation du lissage de la sphère.

II-5-a-Méthode des Orbitales Muffin-Tin's : MTO's

Le traitement et la description des propriétés électroniques des solides sont réalisés sur la base d'un calcul des spectres des énergies individuelles E_{jk} servant à la construction de leurs structures de bandes, ces dernières décrivant les valeurs propres des équations individuelles de *Kohn-Sham* issues d'une application du formalisme précédent de la DFT pour leur résolution [2] :

$$H_i | \psi_i \rangle = E_i | \psi_i \rangle. \tag{II,15}$$

Les indices monoélectroniques *i* renvoyant aux états quantiques électroniques $\{|jk\rangle\}$, où \vec{k} désignant les vecteurs d'ondes électroniques et *j* des indices de bandes. En pensant les électrons comme des particules relativistes en mouvement permanent dans un potentiel effectif $V_{KS}(\vec{r})$ l'hamiltonien individuel H_i décrivant chacun des électrons est l'hamiltonien scalaire-relativiste développé sous la forme radiale de *Harmon-Koelling*, déduite de celle plus générale de Dirac⁴ [6]

$$H_{jk} = -\frac{\Delta_l}{2} + V_{KS}(\vec{r}) + RC's. \qquad (II, 16)$$

Dans l'équation (II,16), le couplage spin-orbite est interprété en termes d'une interaction entre un champ magnétique orbital électronique (associé au mouvement orbital de l'électron autour du noyau) et le moment magnétique de spin de l'électron en question est négligé du fait de sa faible contribution au magnétisme des éléments magnétiques de la série de transition 3d, Tableau 1. En fait, le blocage des moments orbitaux de ce type d'éléments est à l'origine du très faible apport énergétique de l'interaction spin-orbite aux énergies des systèmes traités, une contribution laissant inchangées les bandes d'énergie de ces éléments et pouvant être négligé sans grande erreur, est accompagné d'un accroissement du coefficient spin-orbite ζ et d'un élargissement des structures de bandes des éléments en question, sans pour autant modifier le centre de gravité des DOS correspondantes [8].[9]. Les effets spin-orbite sont introduits dans les récents modèles de calculs traitants des effets magnéto- optiques (MOKE), des anisotropies magnétocristallines (MCA) et du dichroïsme magnétique circulaire (XCMD), des propriétés ne pouvant être correctement décrites par la seule approximation de la LSDA et GGA un hamiltonien à caractère non-relativiste.

Le terme de masse-vitesse de **Pauli** :
$$H^P = \frac{1}{C^2} (E_{jk} - v_{KS}(\vec{r}))^2$$

Le terme de **Darwin** : $H^D = \frac{1}{c^2} \nabla^2 V_{KS}(\vec{r})$

⁴ Le dernier terme additionnel RC's constituant des corrections relativistes introduites sous forme de trois contributions distinctes : RC's = H^{D} + H^{P} + H^{SO}

Le terme du couplage spin orbitale : $H^{SO} = \xi \cdot \vec{l} \cdot \vec{s}$ étant la vitesse (célérité) de la lumière.

Système	Plan	Mom. Mag.		
		m _s	m	m _t
	С	1.58	0.09	1.67
Co (hcp)	S-1	1.67	0.09	1.76
	S	1.75	0.08	1.86

TAB.II.1-Contributions orbitales au magnétique (en unité du magnéton de Bohr par atome) des films métalliques libres (slabs) de {Co}. S : plan de surface. S-n : n^{ieme} plan sub- surface et C : plan central (en volume).

De manière générale, la résolution approximative des Eq's.(15) est réalisée par la méthode variationnelle linéaire (de *Rayleigh-Ritz*) à travers un calcul des solutions propres variationnelles $|\psi_{jk}\rangle$ et des énergies (valeurs) E_{jk} , correspondantes aux états électroniques $\{|jk\rangle\}$. Dans la base des orbitales (*MTO's*), les solutions propres individuelles des Eq's. (7) sont des fonctions d'ondes variationnelles $|\psi_{jk}\rangle$ construites à partir d'une combinaison linéaire de MTO's $|\chi_{jk}\rangle$ (des fonctions indépendantes de l'énergie, de symétries $L (\equiv lm)$ et centrées sur les sites atomiques \vec{R} en chaque point \vec{k} de la zone de Brillouin (*BZ*) [1] :

$$\left|\psi_{jk}\right\rangle = \sum_{RL} \left|\chi_{jk}\right\rangle A_{jk,RL}. \qquad (II,17)$$

L'application de la forme de l'Eq (II, 17) et le développement des équations individuelles de *Kohn-Sham* sont à l'origine de leur transformation en un problème général de valeurs propres [1] :

$$\sum_{RL} \left\{ H_{jk,R'L'RL} - E_{jk} O_{jk,R'L'RL} \right\} A_{jk,RL} = 0. \qquad (II,18)$$

 $H_{jk,R'L'RL} \equiv \langle \chi_{R'L'} | \hat{H}_{jk} | \chi_{RL} \rangle$ Représentants les éléments des matrices "hamiltonien" (Hamiltonian matrices) dans la base des MTO's et $O_{jk,R'L'RL} \equiv \langle \chi_{R'L'} | \chi_{RL} \rangle$ des éléments de matrices "recouvrement" (*Overlap matrices*), des éléments calculés de manière selfconsistante sur un nombre limité de points \vec{k} (les points appartenant à la partie irréductible de la zone de Brillouin (IBZ)⁵, et pour chacune des bandes électroniques *j*. Le problème de l'Eq (*II*,18) constituant ainsi un système d'équations linéaires est résolu par la procédure de

⁵ IBZ : Irréductible- Brillouin Zone

diagonalisation de l'hamiltonien permettant le calcul des valeurs propres (énergies) E_{jk} et des vecteurs propres (coefficients) $A_{jk, RL}$ correspondantes.

La procédure de calcul mise en œuvre est basée sur un calcul des racines E_{jk} du polynéme (en énergie) résultant d'une annulation du déterminent de l'Eq (II,18) en question, de manière à éviter les solutions triviales (nulles ensembles) permettant après leur substitution la détermination des coefficients, $A_{jk \ RL}$ correspondants. Une fois connus, ces coefficients sont appliqués pour la construction des solutions variationnelles $|\psi_{jk}\rangle$ et des densités de charge :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{jk}^{occ} |\psi_{jk}(\vec{r})|^2.$$
 (II,19)

En termes de précision de calculs, cette base de MTO's $|\chi_{RL}\rangle$ constituant une base suffisante pour un calcul des différentes solutions propres $|\psi_{jk}\rangle$ et, des énergies correspondantes E_{jk} avec des erreurs estimées au troisième et au second ordre en $(E_{jk} - E_{Rlv})$ respectivement à l'intérieur et en dehors des sphères, E_{Rlv} étant une énergie fixe et arbitraire choisie le plus souvent au centre de la partie occupée d'une bande l = s. p. d...

Irréductible-Brillouin Zone

II-5-b-Sphères Muffin-tin

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de Bloch de ces ondes partielles :

$$\chi_{l,k\tau}^{k}(r) = \sum_{R} e^{ikR} \chi_{l,k\tau}(r-R-\tau) = \Phi_{l,k\tau}^{H}(r) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{R} e^{ikR} H_{l,k\tau}(r-R-\tau). \quad (II,19)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_{R} e^{ikR} H_{l,k\tau}(r-R-\tau) = \sum_{L'} J_{L',k\tau}(r_{\tau'}) \gamma_{l\tau} S_{L'\tau'L\tau}^{k}(k) . \qquad (II,21)$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^{k}(k)$ se stabilisent et la valeur de

 $\gamma_{l\tau'} = \frac{1}{S_{\tau}(2l+1)}$, alors la relation (II,8) devient:

$$\chi_{l,k\tau}^{k}(r) = \Phi_{l,k\tau}^{H}(r)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l\tau'}S_{L'\tau'L\tau}^{k}(k). \qquad (II,22)$$

L'utilisation de T augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que

 $J_{l,k\tau}(r_{\tau}) \rightarrow \Phi_{l,k\tau}^{J}(r_{\tau})$, est une combinaison linéaire de ϕ_{V} et $\dot{\phi}_{V}$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{l,k\tau}^{k}(r) = \Phi_{l,k\tau}^{H}(r)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l\tau}S_{L'\tau'L\tau}^{k}(k). \qquad (II,23)$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{l,k\tau}^{k}(r) = \Phi_{l,k\tau}(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'}J_{L'k\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l\tau'}S_{L'\tau'L\tau}^{k}(k). \qquad (II,24)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont:

$$\Phi^{H}_{l,k\tau}(r) = \alpha^{H}_{l,k\tau} \phi_{l,k\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b^{H}_{l,k\tau} \dot{\phi}_{l,k\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) . \qquad (II, 25)$$

$$\Phi_{l,k\tau}^{J}(r) = \alpha_{l,k\tau}^{J} \phi_{l,k\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{l,k\tau}^{J} \dot{\phi}_{l,k\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) . \qquad (II, 26)$$

Ou

$$\alpha_{l,k\tau}^{H} = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu l k\tau} H_{l,k\tau} \right\}. \tag{II,27}$$

$$b_{l,k\tau}^{H} = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{l,k\tau} \right\}.$$
 (II,28)

$$\alpha_{l,k\tau}^{J} = -W \left\{ \dot{\phi}_{\nu l k\tau} H_{l,k\tau} \right\}. \tag{II,29}$$

$$b_{l,k\tau}^{J} = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} H_{l,k\tau} \right\}, \qquad (II,30)$$

avec $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficient $a_{l,k\tau}$ et $b_{l,k\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{l,k\tau}$. Les propriétés d'orthonormalisation sont:

$$\int_{0}^{S_{\tau}} \phi_{\nu l k \tau}^{2}(r) r_{\tau}^{2} dr_{\tau} = W \left\{ \dot{\phi}_{\nu l k \tau} \phi_{\nu l k \tau} \right\} = 1 \quad . \tag{II,31}$$

$$\int_{0}^{S_{\tau}} \dot{\phi}_{\nu l k \tau}(r_{\tau}) \phi_{\nu l k \tau}(r_{\tau}) r_{\tau}^{2} dr_{\tau} = 0. \qquad (II, 32)$$

II-6- Transformée de Fourier de la Pseudo LMTO

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement a l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substitute par une fonction lisse pour $r_R < s_R$, Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL} . La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^k\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^{k}(r) = \sum_{R} e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(r_{\tau} - R) = \sum_{G} \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(k + G)r}$$
(II,33)

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{KL}(r) = H_{lk}(r)i^{l}Y_{m}(r)$ d'énergie k² qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{KL}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k¹⁻² pour des grandes valeurs de k. La partie divergente de $H_{KL}(r)$ doit être remplacer a l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement.

Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich, la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kL} et la dérivée de son énergie j_{kL} . Ainsi que sa derivee radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge a k⁻⁴, les dérivées de l'énergie $j_{kL}^{(n)}$ sont indues afin d'avoir un même lissage a la limite de la sphère jusqu'a l'ordre n. Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson. Ici la transformée de Fourier converge a la valeur k⁻⁽³⁺ⁿ⁾ mais il y'a une augmentation de la valeur (21+2n+3)!! et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n. La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [13]. Par centre S. Savrasov] a utilise une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour r < s, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{kL}(r) = a_l \left(\frac{r}{s}\right) e^{-r^2 \eta^2 + k^2/\eta^2} i^l Y_{lm} \qquad (II, 34)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre ai est une constante de normalisation telle que $a_l =$

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l+1)!!$$
 Le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle

sorte qu'a r>s la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de 1 ainsi que du rayon de la sphère s. La solution $\tilde{K}_{kL}(r)$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r, c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r. La fonction $\tilde{H}_{kL}(r)$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale

$$\tilde{H}_{kL}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l+1)!!} r' \int_0^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2 \zeta^2 + k^2} / 4\zeta^2 d\xi. \qquad (II, 35)$$

Quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat, le plus important est la transformée de Fourier $H_{KL}(r)$ qui décroit qui exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kL}(r) = \frac{2 S^{l+1}}{\pi (2l+1)!} \int_0^\infty k^2 dk \, j_l(kr) \frac{k' e^{(K^2 - k^2)} /_{4\eta^2}}{k^2 - K^2}. \tag{II,36}$$

le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{kRl}(r)$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k, les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{kRl}(k+G)$ sont donnes par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|^l}{\Omega_c(2l-1)!!|k+G|^2 - K^2} e^{(K^2 - |k+G|^2)/4\eta_{Rl}^2} Y_L(k+G)e^{-i(k+G)R}. \quad (II,37)$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unite. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{Rl} peut etre choisi a partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire $\frac{H_{kl}(S_R)}{H_{kl}(S_R)} = 1 + \delta$. L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraine le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand 1=2, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit. Le potentiel d'échange et de corrélation est détermine en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalues.

II-7-Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel fonctions »

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergies est (habituellement) nul ou négative multiplie par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de 1'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroit exponentiellement a des grandes distances si le paramètre est négatif multiplie par une harmonique sphérique et a une singularité a l'emplacement ou il est centre. L'essentiel de la modification c'est d'enlève la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (ou doivent) être choisis de sorte queues fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère, atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II-7-1-Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel peut être prise de la figure 2.1. Pour des grands rayons, la fonction lissée a chaque moment angulaire est égale a la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à exp(-ikr), spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse t graduellement jusqu'a ce qu'elle approche finalement r¹ prés de r =0. Une fois multiplier par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigne comme: le rayon lisse associe à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales ou le gaussien $exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est a dire pour r>3R_{sm}, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence a une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs prés de r=0 deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissante à des grands rayons, et le rayon lisse détermine comment le fonction est

fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donne, les deux paramètres devraient être ajustes.

Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle a de grande valeur de r, leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qu'emploient les fonctions gaussiennes. Prés de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées, analytiquement pour ces fonctions



Fig II-3 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour l=0 (lignes continues), l=1 (tiret) et l=2 (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse se courbe graduel ment en se comportant comme rl tandis que le fonction standard a une

singularité proportionnelle à $\frac{1}{r^{l+1}}$.

II-8-a-Calcul à l'intérieur des sphères (concept des ondes partielles)

A l'intérieur de chaque sphère \vec{R} , la considération de la symétrie sphérique de son potentiel $V_R(r_R)$ est exploitée de manière à englober les dépendances angulaires des fonctions propres dans les harmoniques sphériques $Y_{RL}(\hat{r}_R)$ à travers un développement des solutions propres (fonctions de base) sous la forme d'un produit de fonctions propres radiales (ondes partielles radiales)⁶ et de fonctions angulaires (harmoniques sphériques) [1] :

$$|\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle \equiv \varphi_{RL}(\vec{r}_{R}, E_{jk}) =_{i}^{l} Y_{L}(\hat{r}_{R}).\varphi_{RL}(r_{R}, E_{jk}).$$
 (II,38)

Ces ondes partielles radiales $|\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle \equiv \varphi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk})$ constituant à leurs tours des solutions propres aux équations individuelles radiales suivantes :

$$\left\{-\frac{1}{2}\frac{\theta^{2}}{\theta r_{R}^{2}}+\frac{l(l+1)}{2r_{R}^{2}}+\upsilon_{R}(r_{R})-E_{jk}\right\}.r_{R}.\left|\varphi_{RL}(E_{jk})\right\rangle=0. \quad (II,39)$$

Les kets $|.....\rangle$ étant utilisés pour désigner des fonctions normées à l'intérieur de leurs propres sphères et tronquées à l'extérieur (en dehors).

De la même manière, les ondes partielles radiales $|\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle$ sont normées à l'intérieur de leurs propres sphères (et tronquées à l'extérieur) et sont entièrement indépendantes l'indice m, i.e. du nombre quantique $-l \le m \le l$. Cette normalisation est imposée par l'orthogonalité des fonctions de base avec la prise en compte de la normalisation des harmoniques sphériques :

$$<\varphi_{Rl}^{2}(E_{jk})>=\int_{0}^{s_{R}}\varphi_{Rl}^{2}(r_{R},E_{jk}).r_{R}^{2}dr_{R}$$
 (II,40)

II-8-b- Calcul à l'intérieur de la région interstitielle

En général, la région interstitielle séparant les sphères est caractérisée par un potentiel plat v_{mtz} et par une faible énergie cinétique des électrons $(k^2 = E_{jk} - V_{mtz})$, négligée par l'approximation de $l'ASA(K^2 \rightarrow 0)$. En fait, avec une prise en compte de ce dernier terme cinétique, l'équation résultante est l'équation générale de *Helmholtz* suivante :

$$\left\{H_{k} - E_{jk}\right\} \left|\phi_{RL}(E_{jk})\right\rangle = \left\{-\frac{\Delta}{2} + V_{mtz} - E_{jk}\right\} \left|\phi_{RL}(E_{jk})\right\rangle = 0. \quad (II, 41)$$

⁶ Le concept des ondes partielles (*Partial Waves*) est basé sur l'utilisation de fonctions d'ondes dépendantes de l'énergie et est proposé et appliqué pour la première fois par *Wigner & Seitz* [16].

La combinaison linéaire des deux solutions sphériques envisageables constituées essentiellement des partie régulière de *Bessel j*_l (*kr*) et irrégulière de *Neumann nl* (*kr*)⁷ est adoptée pour la construction de la solution radiale dans la région interstitielle [14]:

$$|\phi_{Rl}(E_{jk})\rangle \equiv \phi_{Rl}(r, E_{jk}) = n_l(kr) - P_k(E_{jk}) \cdot j_l(kr)$$
 (II,42)

De la même manière, la fonction de base global $|\phi_{RL}(E)\rangle = \phi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk})$ correspondant à la dernière solution radiale est développée sous la forme :

$$\phi_{L}(\vec{r}_{R}, E_{jk}) = {}^{l}_{i} Y_{L}(\hat{r}_{R}) \cdot \phi_{Rl}(r_{R}, E_{jk}) = {}^{l}_{i} Y_{L}(\hat{r}_{R}) \cdot \left\{ n_{l}(kr_{R}) - P_{k}(E_{jk}) \cdot j_{l}(kr_{R}) \right\}$$
(II,43)

L'orbitale $|\chi_{RL}(E)\rangle = \chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk})$ résultante des Eq's. (38 & 42) est une *MTO* dépendante de l'énergie monoélectronique E_{jk} et exprimée sous la forme :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_{R}, E_{jk}) =_{i}^{l} Y_{L}(\hat{r}_{R}) \cdot \begin{cases} \varphi_{Rl}(r_{R}, E_{jk}) & r_{R} \leq s_{R} \\ n_{l}(kr_{R}) - P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_{l}(kr_{R}) & r_{R} \geq s_{R} \end{cases}$$
(II,44)

(a)

La forme finale de l'orbitale MTO développée par *Andersen* et *al.* (1986) est obtenue en additionnant le terme ${}_{i}^{l}Y_{L}(\hat{r}_{R}).P_{k}(E_{jk}).j_{l}(kr_{R})$ à l'onde partielle de manière à donner lieu à l'orbitale [14] :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_{R}, E_{jk}) = {}^{l}_{i} Y_{L}(\hat{r}_{R}) \cdot \begin{cases} \varphi_{Rl}(r_{R}, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_{l}(kr_{R}) & r_{R} \leq s_{R} \\ n_{l}(kr_{R}) & r_{R} \geq s_{R} \end{cases} .$$
(II,45)

(b)

A l'opposé des ondes partielles, ces *MTO's* sont caractérisées par des terminaisons (queues : *tails*) $n_l(kr_R)$ entièrement indépendantes de l'emplacement de la sphère \vec{R} , du potentiel sphérique $v_R(r)$ et de son rayons_R. La fonction potentiel $P_{Rl}(E_{jk})$ appliquée pour garantir les

$$j_{l}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+1/2}(x) \& n_{l}(x) = (-1)^{l} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{-l-1/2}(x)$$
$$J_{l}(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^{l} \sum_{l'} \frac{\left(\frac{-x^{2}}{4}\right)^{l'}}{l'!} \Gamma^{-1}(l+l'+1) \& \Gamma(l) = \int_{0}^{\infty} x^{l-1} e^{-x} dx \quad (Fonct.Gamma)$$

⁷ Les fonctions sphériques de Bessel et de Neumann sont respectivement définies à partir de la fonction de Bessel standard Ji (x] [39]

conditions de continuité et de dérivabilité des *MTO*'s sur la surface de la sphère $(r_R = s_R)$ est développée sous la forme :

$$P_{Rl}(E_{jk}) = \frac{D_{Rl}(E_{jk}).n_l(ks_R) - kn_l(ks_R)}{D_{Rl}(E_{jk}).j_l(kr_r) - kn_l(ks_R)}$$

La grandeur dérivée logarithmique $D_{Rl}(E_{jk})$ comportant l'ensemble des informations sur le potentiel *MT* $V_R(r)$ de la sphère \vec{R} est définie sur la surface de la sphère $(r_R = s_R)$ à partir de l'onde partielle radiale et de sa dérivée spatiale première :

$$D_{Rl}(E_{jk}) = s_R \frac{\varphi_{Rl}(E_{jk})}{\varphi_{Rl}(E_{jk})}$$
(II,47)

En termes de dérivées logarithmiques, ces dernières fonctions $P(E_{jk})$ qui sont des fonctions conventionnelles décroissantes avec l'énergie sont explicitées sous la forme [14] :

$$P_{Rl}(E_{jk}) = 2(2l+1)\left(\frac{s}{s_R}\right)^{2l+1} \frac{D_{Rl}(E_{jk}) + l + 1}{D_{Rl}(E_{jk}) - l}$$

L'approximation de l'ASA négligeant le terme cinétique $(K^2 \rightarrow 0)$ est mise en œuvre pour une réduction de l'Eq (II, 41) de *Helmholtz* en une équation de *Laplace* de moindre complexité :

$$\left\{-\frac{\Delta}{2} + \underbrace{V_{mtz} - E_{jk}}_{-k^2 \to 0}\right\} |\chi_{RL}\rangle = -\Delta |\chi_{RL}\rangle = 0. \qquad (II, 47)$$

Les solutions propres $|\chi_{RL}\rangle \equiv |\chi_{RL}\rangle (\vec{r_R})$ à cette dernière Eq (II, 47) sont construites à partir d'une combinaison des solutions régulières (conventionnelles) constituées par les fonctions de base $|\Im_{RL}\rangle \equiv \Im_{RL}(\vec{r_R})$ et des solutions irrégulières (enveloppes) constituées par les fonctions $|K_{RL}\rangle \equiv K_{RL}(\vec{r_R})$

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R) =_i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \chi_{Rl}(r_R) . \qquad (II,48)$$

Avec

$$|\chi_{Rl}\rangle = \{|\Im_{RL}\rangle, |K_{RL}\rangle\}$$

a)

Les solutions radiales {régulières $j_l(r_R) \equiv |\mathfrak{I}_{RL}\rangle$ & irrégulières $n_l(r_R) \equiv |\mathfrak{I}_{RL}\rangle^{\infty}$ } de l'Eq (*II*,47) sont des fonctions entièrement indépendantes de l'énergie monoélectronque E_{jk} (i.e.

de K^2) et constituant la fonction enveloppe de la *MTO* (indépendante de l'énergie) utilisée par cette approximation de l'ASA :

$$j_{l}(r_{R}) = \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r_{R}}{s}\right)^{l}$$

&
$$K_{Rl} = n_{l}(r_{R}) = \left(\frac{r_{R}}{s}\right)^{-l-1}$$

(b)

S représentant le rayon moyen d'une sphère atomique (i.e. le rayon de Wigner-Seitz}.

La conséquence directe d'une application de l'ASA est liée à la nature des MTO 's construites, des orbitales indépendantes de l'énergie. En général, le problème de divergence de la fonction enveloppe $K_{RL}(\vec{r}_R) \equiv |K_{RL}\rangle$ à l'origine est remédié par une procédure d'augmentation (modification) avec une fonction régulière.

II-9-c- Calcul sur plusieurs sphères

Dans ce cas, à l'intérieur de chaque sphère \vec{R} , l'orbitale de la *MTO* $\langle \vec{r}_R | \chi_{RL}(E) \rangle \equiv \chi_{RL}(\vec{r}_R, E)$ est combinée avec les terminaisons (queues) des *MTO*'s des sphères voisines $\vec{R} (\neq \vec{R})$ de manière à construire une meilleure solution au problème traité, *Fig* (*II.4*) [1], [14] :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_{R}, E_{jk}) = \begin{cases} {}^{l}_{i}Y_{L}(\hat{r}_{R}) \cdot \left\{ N_{Rl}(E_{jk}) \cdot \varphi_{Rl}(r_{R}, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_{l}(kr_{R}) \right\} & \vec{r}_{R} \in \vec{R} \\ {}^{l}_{i}Y_{L}(\hat{r}_{R}) \cdot n_{l}(kr_{R}) & \vec{r}_{R} \in i \\ -\sum_{R'L'} {}^{l'}_{i}Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) \cdot j_{l'}(kr_{R'}) \cdot B_{K,R'L'RL}(k) & \vec{r}_{R} \in \vec{R} \ '(\neq \vec{R}) \end{cases}$$

$$(II.49)$$

 $\{N_{Rl}(E_{jk}) \& P_{Rl}(E_{jk})\}$ représentants respectivement les fonctions (coefficients) de normalisation et du potentiel. Les éléments $B_{K,R'L'RL}(k)$ constituants les éléments de matrices constantes de structures propres à la méthode de la *KKR*, ces derniers sont explicités sous la forme :

$$B_{K,R'L'RL}(k) = \sum_{l''} 4\pi i^{-l+l'-l''} C_{LL'L''} k n_{l''}(kd) Y_{L''}^{*}(\hat{d}) . \qquad (II,50)$$

Les coefficients $C_{LL'L'}$ sont des coefficients de *Gaunt* exprimés en fonction des harmoniques sphériques sous la forme intégrale suivante [2] :

$$C_{LL'L''} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l''+1}} \int Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) d\hat{r} .$$

En fait, ces matrices sont aussi reliées aux matrices conventionnelles $S_{K,RLR'L'}(k)$ des constantes de structures appliquées par propre à la méthode standard de la *LMTO-ASA* $(k^2 \rightarrow 0)$:

$$S_{K,RLR'L'}(k) = \lim_{k \to 0} B_{K,RLR'L'}(k), \qquad (II,51)$$

avec

$$g_{LL'} = \frac{2\sqrt{2l''+1}(2l''-1)!!}{(2l'-1)!!(2l-1)!!}C_{LL'L''}.$$

 $L "(\equiv l "m" = l'.m' - m); !! = 1 \times 3 \times 5.....$

En général, ce type de matrices constantes de structure sont des grandeurs canoniques (i.e. entièrement indépendantes de l'énergie, du potentiel des sphères et du volume atomique) dépendant uniquement de la structure du solide (i.e. des positions atomiques) et calculées en chaque point \vec{k} de la zone de *Brillouin* une seule fois pour chaque type de structure {sc, bcc, fcc, hex ...}. Ce sont essentiellement des matrices comportant l'ensemble des informations sur la structure du réseau, contrairement aux grandeurs dérivées logarithmiques $D_{Rl}(E_{jk})$ renseignant sur leurs propres sphères \vec{R} , Fig. (II.4)



Fig. (II.4) : Régions d'action des éléments des dérivées logarithmiques et des matrices constantes de structure

Dans les différentes versions de la LMTO {ASA, FP}, les éléments de matrices des constantes de structures $S_{K,RLR'L'}(k)$ sont calculés sur un nombre limité de points \vec{k} de l'*IBZ*. A l'opposée, la méthode générale de la fonction de *Green*⁸ offrant une meilleure précision de calculs des propriétés électroniques et des structures de bandes est basée sur des calculs des éléments de matrices des constantes de structures $B_{K,RLR'L'}(k)$ à la fois sur les points \vec{k} et sur les énergies k (où $E_{jk} \approx k^2$), une procédure très coûteuse en temps de calculs.

L'expression de la *MTO* développée dans l'Eq (*II*,49) est le résultat d'une décomposition de l'orbitale *MTO* $|\chi_{RL}(E_{jk})\rangle$ centrée sur la sphère \vec{R} et s'étendant dans tout l'espace du réseau en deux contributions distinctes :

-la contribution propre à la sphère \vec{R} en question, à travers les deux premiers termes représentant la fonction "amont" (*head*) d'une orbitale $L \ (\equiv lm)$.

-la contribution des sphères voisines $\vec{R}'(\neq \vec{R})$ représentée par le dernier terme et constituée par la combinaison (superposition) des fonctions queues de leurs orbitales de mêmes symétries *L*, *Figures*. (II.5), (II.6):

$$\chi_{RL}(\vec{r}_{R}, E_{jk}) = {}^{l}_{i} Y_{L}(\hat{r}_{R}) \cdot \left\{ \underbrace{N_{Rl}(E_{jk}) \cdot \varphi_{Rl}(r_{R}, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_{l}(kr_{R})}_{fonct \ sete} \right\} + \sum_{\substack{R' \neq R}} \underbrace{{}^{l}_{i} Y_{L}(\hat{r}_{R'}) \cdot n_{l}(kr_{R'})}_{fonct \ queue}}_{(II, 52)}$$



I : Amont de l'onde (**Head**) II : Aval de l'onde (**Tail**) III : Enveloppe (**sph. Hankel**)

Fig. (II.5): Profil typique d'une orbitale LMTO centrée sur une sphère atomique \vec{R} .

⁸KKR : *Korringa-Kohn-Rostoker* Méthode

Un développement de la fonction enveloppe (centrée sur la sphère R en harmoniques sphériques centrées sur $\vec{R}' (\neq R)$ [1], [14] :

$${}_{i}^{l}Y_{L}(\hat{r}_{R}).n_{l}(kr_{R}) = -\sum_{L'}{}_{i}^{l'}Y_{L'}(\hat{r}_{R'}).j_{l'}(kr_{R'}).B_{k,R'L'RL}(k). \qquad (II,53)$$

La substitution de l'Eq. (II,54) dans l'Eq. (II,53) est à l'origine du résultat de l'Eq. (49) :

$$\chi_{RL}(\hat{r}_{R}, E_{jk}) =_{i}^{l} Y_{L}(\hat{r}_{R'}) \cdot \{N_{Rl}(E_{jk}) \cdot \varphi_{Rl}(r_{R}, E_{jk}) \cdot \varphi_{RL}(r_{R}E) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_{l}(kr_{R}) + n_{l}(kr_{R})\} - \sum_{R'L'} {}_{i}^{l'} Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) \cdot j_{l'}(kr_{R'}) \cdot B_{k,R'L'RL}(k)$$



Fig. (II.6) : Contributions partielles des queues des orbitales LMTO's des sphères voisines R' à l'orbitale LMTO de la sphère R.

Les calculs standards (conventionnels) *LMTO-ASA* sont essentiellement basés sur une utilisation de la procédure de linéarisation et de l'approximation ASA de manière avoir des *MTO's* de l'Eq. (II,49) entièrement indépendantes de l'énergie $|\chi_{RL}(E)\rangle \equiv |\chi_{RL}\rangle$, à l'intérieur (par la technique de linéarisation) et à l'extérieur (ASA) des sphères. En fait, la mise en œuvre de cette dernière approximation (i.e. l'ASA négligeant l'énergie cinétique des électrons à l'intérieur de la région interstitielle : $k^2 \rightarrow 0$) a pour conséquence une élimination des enveloppes $n_1(kr_R) = 0$ de façon à générer des *MTO's* de la forme :

$$\chi_{RL}(\hat{r}_{R}, E_{jk}) = \begin{cases} {}^{l}Y_{L}(\hat{r}_{R'}) \cdot \{N_{Rl}(E_{jk}) \cdot \varphi_{Rl}(r_{R}, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_{l}(kr_{R})\} & \vec{r}_{R} \in \vec{R} \\ 0 & \vec{r}_{R} \in i \\ -\sum_{R'L'} {}^{l}Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) \cdot j_{l}(r_{R'}) \cdot S_{k,R'L'RL}(k) & \vec{r}_{R} \in \vec{R} \ '(\neq \vec{R}) \end{cases}$$
(II,55)

Ainsi, pour la partie extérieure à la sphère \vec{R} , une application de l'ASA négligeant la région interstitielle est manifestée à travers une substitution de la matrice constante de structure de la *KKR* par une matrice constante de structure conventionnelle indépendante de k, (i.e. de l'énergie) et par des fonctions de *Bessel* et de *Neumann* entièrement indépendantes de

k représentées par les solutions régulières (terminaisons) $|\Im_{RL}\rangle$ et irrégulières (enveloppes) $|K_{RL}\rangle$ de l'Eq. (II,47) de *Laplace* :

$$|\chi_{RL}(E_{jk})\rangle = \{N_{Rl}(E_{jk}), |\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle + P_{Rl}(E_{jk}), |\Im_{RL}\rangle\} + |K_{RL}\rangle.$$
 (II,56)

Avec

$$\left|K_{RL}\right\rangle = -\sum_{R'L'} \left|\mathfrak{I}_{R'L'}\right\rangle S_{k,R'L'RL}$$

A l'intérieur à la sphère \vec{R} , la dépendance en énergie de l'orbitale *MTO* à travers son premier terme est éliminée par une procédure de linéarisation.

II-9-Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo-potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde prés du noyau. Quand une formulation pseudo-potentielle est utilisée, c'est implicite: bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur prés de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divise en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire, les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérives d'énergie sont combines pour rassembler glissement à la fonction enveloppe a la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo-potentiel [15] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo-potentiel est complète. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de 1' augmentation, il est

souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo-potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II-10-Matrices Hamiltonien et recouvrement

Dans la représentation full potentiel (FP), les orbitales *LMTO* écrantées dans l'approximation de l'ASA (avec $|K_{RLv}^{\alpha}\rangle^{i} \approx 0$) sont développées sous une forme similaire à celle des orbitales conventionnelles :

$$\left|\tilde{\chi}_{RL\nu}^{\alpha}\right\rangle = \left|\varphi_{Rl\nu}\right\rangle + \sum_{R'L'} \left|\dot{\varphi}_{R'L'\nu}^{\alpha}\right\rangle h_{k,R'L'RL}^{\alpha} . \qquad (II,57)$$

Avec

$$\left|\varphi_{\scriptscriptstyle Rlv}^{\alpha}\right\rangle + \left|\dot{\varphi}_{\scriptscriptstyle R'L'v}\right\rangle + O_{\scriptscriptstyle Rl}^{\alpha}\left|\varphi_{\scriptscriptstyle Rlv}\right\rangle$$

Dans l'approximation des intégrales à deux-centre, la grandeur matricielle $h_{k,R'L'RL}^{\alpha}$ a la forme d'un hamiltonien de la TB et est construite à partir des constantes de structure écrantées $S_{R'L'RL}^{\alpha}$, [42], [45], [46] :

$$h_{RLR'L'}^{\alpha} = (C_{Rl}^{\alpha} - E_{Rlv}) \cdot \delta_{RR'} \delta_{LL'} + \sqrt{\Delta_{Rl}^{\alpha}} \cdot S_{RLR'L''}^{\alpha} \cdot \sqrt{\Delta_{R'l'}^{\alpha}} \cdot (II, 58)$$

Les paramètres de potentiel écrantés $(C_{Rl}^{\alpha}, \Delta_{Rl}^{\alpha} \text{ et } O_{Rl}^{\alpha} = \frac{\dot{N}_{Rlv}}{N_{Rlv}})$ respectifs au centre de la bande l (= s, p, d..), à sa largeur et aux recouvrements $\langle \varphi_{Rlv} | \dot{\varphi}_{Rlv}^{\alpha} \rangle$ sont déterminés à partir des paramètres de potentiel conventionnels (du centre C_{Rl} , de la largeur Δ_{Rl} et de la forme γ_{Rl}^{α} ⁹ des bandes l sont calculées par la méthode standard LMTO-ASA pour l'ensemble des éléments et tabulées) à travers les égalités [14], [2] :

$$\sqrt{\frac{\Delta_{Rl}^{\alpha}}{\Delta_{Rl}}} = \frac{C_{Rl}^{\alpha} - E_{Rl\nu}}{C_{Rl} - E_{Rl\nu}} = 1 - \frac{\gamma_{Rl} - \alpha_{Rl}}{\Delta_{Rl}} (C_{Rl} - E_{Rl\nu}) = -\frac{\gamma_{Rl} - \alpha_{Rl}}{\Delta_{Rl}} \frac{1}{O_{Rl}^{\alpha}}.$$
 (II,59)

Les expressions respectives aux paramètres de potentiels provenant d'une application des Eq's. (II, 59) sont les suivantes :

 $\gamma_{_{Rl}} (\equiv Q_{_{Rl}})$

 $^{^9}$ Les valeurs des paramètres de potentiel conventionnels du centre ${C}_{_{Rl}}$, de la largeur $\Delta_{_{Rl}}$ et de la forme

$$C_{Rl}^{\alpha} = C_{Rl} - \frac{\gamma_{Rl} - \alpha_{Rl}}{\Delta_{Rl}} \cdot (C_{Rl} - E_{Rlv})^{2}$$

$$\& \qquad (II, 60)$$

$$\sqrt{\Delta_{Rl}^{\alpha}} = \frac{C_{Rl}^{\alpha} - E_{Rlv}}{C_{Rl} - E_{Rlv}} \cdot \sqrt{\Delta_{Rl}}$$

Dans la base des orbitales *LMTO* $\left|\tilde{\chi}_{RL\nu}^{\alpha}\right\rangle^{\infty}$ décrites dans une représentation de la FP, les éléments de matrices hamiltonien sont développés sous la forme :

$$H_{k,RLR'L'}^{\alpha} = h_{k,RLR'L'}^{\alpha} + \sum_{RL} h_{k,RLR'L'}^{\alpha} O_{R''L}^{\alpha} .h_{k,R''L''R'L'}^{\alpha} + E_{Rlv} .\delta_{RR'} .\delta_{LL'}$$

$$\approx h_{k,\pi RLR'L'}^{\alpha} + E_{Rlv} .\delta_{RR'} .\delta_{LL'}$$

$$\approx C_{Rl}^{\alpha} \delta_{RR'} .\delta_{LL'} + \sqrt{\Delta_{Rl}^{\alpha}} S_{RLR'L'}^{\alpha} .\sqrt{\Delta_{R'l'}^{\alpha}}$$

$$(II, 61)$$

Cette Eq. (II, 52) est celle utilisée pour la description des éléments de la matrice hamiltonien dans l'approximation de l'ASA, sous la forme d'intégrales à deux-centres et à courte portée. L'expression de l'hamiltonien en question est essentiellement constituée par les contributions sphériques spécifiques à la *MTA*, et à l'AS A :

$$H_{k,RLR'L'}^{\alpha} \equiv^{\infty} \left\langle \tilde{\chi}_{RL}^{\alpha} \left| -\frac{\Delta}{2} + \upsilon_{R}(r_{R}) \right| \tilde{\chi}_{R'L'}^{\alpha} \right\rangle^{\infty}. \qquad (II,62)$$

Dans une forme plus générale, les éléments de matrices hamiltonien sont développés en trois (03) contributions distinctes (sphérique, interstitielle et non-sphérique) :

$$H_{k,RLR'L'}^{\alpha} \equiv^{\infty} \left\langle \tilde{\chi}_{RL}^{\alpha} \left| -\frac{\Delta}{2} + \upsilon_{KS}(r_R) \right| \tilde{\chi}_{R'L'}^{\alpha} \right\rangle^{\infty}. \qquad (II,63)$$

le dernier terme constituant les contributions non-sphériques $(NMT)^{10}$ issues d'une utilisation d'un potentiel complet (FP)¹¹ V_{ks} (\vec{r}) de symétrie générale, Fig. 1. :

$$V_{NMT}(\vec{r}) = V_{KS}(\vec{r}) - \sum_{R} V_{R}(r_{R})$$

Dans cette même base, les éléments de la matrice recouvrement (overlap) correspondante sont explicités sous la forme suivante :

$$O_{RLR'L'}^{\alpha} \equiv^{\infty} \left\langle \tilde{\chi}_{RL}^{\alpha} \middle| \tilde{\chi}_{R'L'} \right\rangle^{\infty} = \delta_{RR'} \delta_{LL'} + \sum_{R''L''} h_{RLR''L'''}^{\alpha} p_{R''L''} p_{R''L''} + \left\langle K_{RL}^{\alpha} \middle| K_{R'L'}^{\alpha} \right\rangle^{i} (II, 64)$$

Le dernier terme étant annulé par une application de l'ASA.

¹⁰ NMT : Non Muffin-Tin

¹¹ (FP)Full Potentiel

Le calcul des structures de bandes mise en œuvre dans la base des orbitales LMTO décrites dans la représentation de la FP, un calcul initié avec les valeurs des éléments de matrices des constantes de structures $S_{k,RLR'L'}^{\alpha}$, et des paramètres de potentiel écrantés (C_{Rl}^{α} et Δ_{Rl}^{α}) déterminées à partir des valeurs des constantes de structures $S_{k,RLR'L'}$ et des paramètres (C_{Rl} et Δ_{Rl}) conventionnels. Ces grandeurs sont par la suite utilisées pour la construction des matrices hamiltonien et recouvrement à travers la détermination de leurs éléments respectifs $H_{k,RLR'L'}^{\alpha} = \left\langle \tilde{\chi}_{RLv}^{\alpha} | \hat{H} | \tilde{\chi}_{R'Lv}^{\alpha} \right\rangle^{\infty}$ et $O_{RLR'L'}^{\alpha} = \left\langle \tilde{\chi}_{RLv}^{\alpha} | \tilde{\chi}_{R'Lv}^{\alpha} \right\rangle^{\infty}$ des éléments entièrement indépendants de l'énergie, calculés dans l'espace réciproque d'une manière self-consistante et pour chaque point \vec{k} de la BZ. La résolution du système d'équations linéaires (en énergie) résultant est basée sur l'idée d'une diagonalisation de l'hamiltonien à travers une recherche des vecteurs propres $A_{jk,Rl}^{\alpha}$ (propres aux états électroniques occupés { $|jk\rangle$ } sur chacun des sites atomiques \vec{R} et pour les différentes symétries { $L (\equiv lm)$ } et des valeurs correspondantes (énergies) $E (\equiv E_{jk})$, constituant les racines du polynéme issu d'une annulation du déterminent séculaire du système :

$$\sum_{R'L'} \left\{ H^{\alpha}_{k,RLR'L'} - E O^{\alpha}_{jk,R'L'} \right\} A^{\alpha}_{jk,R'L'} . \qquad (II,65)$$

Les vecteurs propres $A_{jk,R'L'}^{\alpha}$ ainsi déterminés sont appliqués pour une construction des solutions variationnelles $|\psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\tilde{\chi}_{RL\nu}^{\alpha}\rangle \cdot A_{jk,RL}^{\alpha}$ des densités de charge de sortie

 $\rho_R = \sum_{jk}^{\infty} |\psi_{jk}|^2$ et des potentiels correspondants, ces derniers étant utilisés pour le calcul des nouveaux paramètres de potentiel nécessaire à l'enclenchement de l'itération suivante. Pareil processus itératif est achevé avec la satisfaction simultanément des deux conditions de

convergence, sur les charges et sur les énergies,



Fig. (II-7): Cycle auto cohérent de la théorie de LMTO

II-10-La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut suppose que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L\neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\Psi}) i^{l}Y_{L}(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{\text{sph}}(r_{\tau} + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau})). \qquad (II, 66)$$

alors

$$V^{xc}\left[\rho_{\tau}(r_{\tau})\right] = V^{xc}\left[\rho_{\tau}^{sph}\right] + \frac{dV^{xc}}{d\rho}\bigg|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2}\frac{d^{2}V^{xc}}{d^{2}\rho}\bigg|_{\rho=\rho^{sph}} \left[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})\right]^{2} \quad (II, 67)$$

Ou

$$\left[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})\right]^{2} = \delta^{2}\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L} \delta^{2}\rho_{L,\tau}(r_{\tau})i^{\prime}Y_{L}(\hat{r}_{\tau}). \qquad (II,68)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donne par la relation suivante:

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_{L} V_{L,\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^{l} Y_{L}(\hat{r}_{\tau})$$
(II,69)

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \, \eta^{xc} = \frac{d^{2}V^{xc}}{d^{2}\rho}; \, \gamma^{xc} = \frac{d^{3}V^{xc}}{d^{3}\rho}. \tag{II,70}$$

II-12- Orbitales LMTO orthogonales : FP-LMTO

En général, la base des orbitales *LMTO* construite à partir des orbitales *MTO* est à la fois indépendante de l'énergie, exacte pour un ordre linéaire (en énergie) et manifestant une convergence rapide, du fait du nombre réduit d'orbitales par site utilisé (neuf orbitales $|\tilde{\chi}_{RLv}\rangle^{\infty}$, pour le cas *spdf* et permettant une précision suffisante pour un calcul de la plupart des éléments de métaux de transition [14]. La complexité de ces calculs est allégée par l'approximation de l'ASA résultant la méthode *LMTO-ASA* standard. La réduction la longue
portée des orbitales $LMTO \left| \tilde{\chi}_{RL\nu} \right\rangle$ (manifestant de terminaison décroissant en r_R^{-l-1} est réalisée par un recours à la représentation de la FP à travers l'utilisation de la transformation d'écrantage. La conséquence directe de cette dernière est la construction d'une base plus localisée avec des orbitales FP-LMTO $\left| \tilde{\chi}_{RL\nu}^{\alpha} \right\rangle^{\infty}$ de courtes portées et donnant lieu à la méthode FP-LMTO-ASA.

Un calcul dans l'espace réel analogue à celui de la méthode semi-empirique de full potentiel (FP) est adopté de manière à remédier aux limites des calculs de structures de bandes dans l'espace réciproque, du type de celles manifestées lors du traitement des systèmes désordonnés. Ces calculs dans l'espace réel ont cet avantage d'une transformation des orbitales

 $LMTO \left| \tilde{\chi}^{\alpha}_{RL\nu} \right\rangle^{\infty}$ (non-orthogonales et de courtes portées) en des orbitales $\left| \tilde{\chi}^{\alpha}_{RL\nu} \right\rangle^{\infty}$ orthogonales et de portées légèrement supérieures.

Dans ce cas, l'hamiltonien de cette nouvelle représentation de la FP orthogonale est déterminé avec la transformation de *Lôwdin* suivante :

$$H_{jk,RLR'L'}^{\gamma} = \sum_{R''L''R'''L''} (O_{jk,RLR''L''}^{\alpha})^{-1/2} H_{jk,R''L''R''L''}^{\alpha} (O_{jk,R''L''R''L''}^{\alpha})^{-1/2}$$
$$= \sum_{R''L''R'''L''} \underbrace{(O_{jk,RLR''L'}^{\alpha})}_{\sim \langle \chi_{R''L''}^{\gamma} |} \underbrace{-\frac{\Delta}{2} + \upsilon_{KS}(\vec{r})}_{|\chi_{R''L''}^{\gamma}} \langle \tilde{\chi}_{R''L'''}^{\alpha} \rangle O_{jk,R''L''R''L''}^{\alpha} (II,71)$$

Les éléments de matrices de l'hamiltonien et du recouvrement écrantées étant donnés par les Eq. (II, 62) et (II, 64). La représentation de la FP orthogonale décrite par l'hamiltonien de l'Eq(II, 71) est suffisamment précise et appropriée aux calculs dans l'espace réel, avec la méthode récursive [12].

Les orbitales FP-LMTO orthogonales décrites dans cette représentation particulière sont développées en fonction des orbitales écrantées sous la forme :

$$\left| \tilde{\chi}_{RL\nu}^{\gamma} \right\rangle^{\infty} = \left| \tilde{\chi}_{RL\nu}^{\alpha} \right\rangle^{\infty} - \sum_{R'L'} \left| \tilde{\chi}_{R'L'\nu}^{\gamma} \right\rangle^{\infty} \cdot O_{R'l}^{\alpha} \cdot h_{jk,R'L'RL}^{\alpha}$$

$$\approx \left| \tilde{\chi}_{RL\nu}^{\alpha} \right\rangle^{\infty} \cdot \left(O_{jk,RLR'L'}^{\alpha} \right)^{-1/2}$$

$$(II,72)$$

La prédominance du premier terme de l'Eq. (II, 64) est exploitée pour une écriture des éléments de la matrice recouvrement sous la forme :

$$(O_{jk,RLR'L'}^{\alpha})^{-1/2} = \left\{ 1 + \sum_{R''L''} \delta_{RR'} \delta_{LL'} h_{jk,R''L''R'L'}^{\alpha} \right\}^{-1}.$$
 (II,73)

C'est principalement cette dernière expression qui est utilisée pour un développement de l'hamiltonien de la FP à deux-centres $h_{jk,RLR'L'}^{\gamma}$ en séries de puissances de celui de la représentation de la FP écrantée $h_{jk,RLR'L'}^{\alpha}$:

$$h_{jk,RLR'L'}^{\gamma} = h_{jk,RLR'L'}^{\alpha} - \sum_{R''L''} h_{jk,RLR''L''}^{\alpha} O_{R''L''}^{\alpha} h_{jk,R''L''R'L'}^{\alpha} + \dots \dots$$
(II,74)

le choix de la représentation orthogonale est conditionné par une annulation du paramètre de recouvrement :

$$h_{RL}^{\gamma} \equiv \left\langle \varphi_{Rl\nu} \left| \dot{\varphi}_{Rl\nu}^{\gamma} \right\rangle = 0$$

La construction de la matrice hamiltonien dans cette base d'orbitales orthogonales est réalisée à partir des éléments $h_{jk,RLR'L'}^{\alpha}$, à travers l'utilisation de l'Eq (*II*,72) et de la relation suivante :

$$H_{jk,RLR'L'}^{\gamma} = E_{Rlv} \cdot \delta_{RR'} \delta_{LL'} + h_{jk,RLR'L'}^{\gamma} , \qquad (II,75)$$

La matrice recouvrement correspondante étant une matrice unité :

$$O_{jk,RLR'L'}^{\alpha} = \mathbf{1}_{RLR'L'}$$
 . (II,76)

La procédure de calcul des structures de bandes est au départ similaire à celle décrite auparavant pour le calcul dans l'espace réciproque. En effet, le calcul est initié par la transformation de la matrice constante de structure conventionnelle $S_{k,RLR'L'}$ en une matrice écrantée $S^{\alpha}_{k,RLR'L'}$, et par un calcul des paramètres de potentiel (C_{Rl} et Δ_{Rl}) pour un potentiel ou une densité d'essai initiale (de départ). Ces grandeurs sont utilisées pour l'évaluation des éléments de la matrice hamiltonien à deux-centres $S^{\alpha}_{jk,RLR'L'}$ puis de ceux $h^{\gamma}_{k,RLR'L'}$, résultants de l'Eq. (H,74). Une fois déterminés, ces éléments sont substitués dans l'Eq (H,75) pour la construction de la matrice $H^{\lambda}_{jk,RLR'L'}$, et le calcul des DOS dans l'espace réel¹² nécessaires à la résolution du problème self-consistant en question.

¹² Le calcul des DOS's est réalisé dans l'espace direct, par la méthode récursive et à partir du premier élément de la fonction de Green (cf. §Append.) [12]

Chapitre II

Méthode FP-LMTO

Pour le cas *spd*, une terminaison de type Beer-Pettifor avec un nombre limité de fractions (de coefficients de tridiagonalisation : 10 à 20 niveaux (fractions) de calcul sont suffisants pour une bonne évaluation des DOS's



Fig (II-8) : Organigramme principal de calcul de la méthode de la FP-LMTO

RÈFÈRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975). 1, 5, 6, 7, 10, 12, 14, 15
- [2] H. Skriver, in *The LMTO Method* (Springer- Verlag, Berlin, 1984). 1,
 4, 10, 15, 20.
- [3] D. Knab in, Proprietes Electroniques, Magnetiques et Optiques des Composes Ordon-nes et Materiaux Multicouches Metalliques, Ph.D. thesis (Universite Louis Pasteur, Strasbourg, 1991). 3
- [4] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt and O. K. Andersen, in *The TBLMTO-ASA code vesrion-47(Max-Planck* Institute, Stuttgart, 1995).
 4
- [5] E. P. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933), Phys. Rev. 46, 509 (1934), Phys. Rev. 46, 1002 (1934). 4, 7, 15
- [6] M. Fuchs and M. Scheffler, Comp. Phys. Comm. 119, 67 (1999). 5
- [7] O. Eriksson, G. W. Fernando, R. C. Albers and A. M. Boring, Solid State Comm. 78, 801 (1991). 5
- [8] M. B. Stearns, in 3d, 4d and 5d Elements, Alloys and Compounds, edited by H. P. J. Wijn, Landolt-Bornstein, Group III, Vol. 19, (Springer, Berlin, 1986). 5
- [9] R. Q. Wu and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. 200, 498 (1999),
 R. Q. Wu and A. J. Freeman, Jour. Magn. Magn. Mater. 203, 01 (1999). 5
- [10] J. Solyom, in *Fundamentals of the Physics of Solids* (Springer-Verlag, Berlin, 2009). 5
- [11] S. K. Bose, J. Kudrnovsky, I. I. Mazin and O. K. Andersen, Phys. Rev. B41, 7988 (1990). 19
- [12] V. Heine, D. W. Bullett, R. Haydock and M. J. Kelly, in Solid State

Physics Vol. 35, edited by F. Seitz and D. Turnbull (New York Academic, New York, 1980). 23, 24

- [13] K. Karch, J.-M. wagner, and F. Bechstedt Phys. Rev. B57, 7043 (1986)
- [14] O. K. Andersen, O. Jepsen and O. Glotzel, in *Highlights of Condensed Matter Theory : Canonical Description of the Band Structures of Metals*, edited by F. Bassani, F. Fumi and M. P. Tosi (North-Holland, New York, 1985), O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 53, 2571 (1984), O. K. Andersen, Z. Pawlowska and O. Jepsen, Phys. Rev. B34, 5253 (1986). 1, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 20, 23
- [15] L. Marvin and V. Heine "The fillting of pseudo potential to experimental deta and their subsequent. Application" P75.



PARTIE 1

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

SUR LES HEUSLERS

III .1- Introduction

Le domaine magnéto électronique ou plus exactement « Spintronique » connaît un développement soutenu tant sur le plan théorique qu'expérimental depuis une vingtaine d'années, les matériaux semi-métallique présentant un " magnétisme" y font partie.

Ainsi une classe des alliages ternaires à base de Co ou/et Mn a des propriétés ferromagnétique intéressantes, comme le Co₂MnGe ou Co₂MnSi qui ne sont en fait qu'un exemple particulier des composants Heusler des formule générale X2YZ où X et Y peuvent être des atomes de transition alors que Z est un élément du groupe principal (atome *s p*).

Les alliages Heuslers doivent leur nom au physicien HEUSLER qui les a découvert [4].

Ils ont la particularité d'être ferromagnétique avec une température assez élevée (750°C pour le Co_2MnGe par exemple).

Donnons ci-après quelques détails généraux sur les Heusler.

1- Structure cristalline :

Les composés Heuslers, notés donc X₂YZ, se cristallisent dans la structure cubique L21, qui appartient au groupe $Fm\overline{3}m$.

Voire figure (III-1)



Fig : III-1 : la structure général les composés Heusler L2₁

Remarquons que chaque atome Y ou Z a 8 atomes Co comme premier proche voisins alors que chaque atome Co a 4 atome Y et 4 atome Z comme premiers proche voisin.

Cette structure $L2_1$ est constituée en fait d'une interpénétration de 4 « sous- cellules » fcc dans lesquelles les atomes de Co en occupent 2. Ces atomes de Co sont chimiquement

équivalents étant donné que ces 2 « sous- cellules » sont dans la même configuration à part une rotation de 90° qui fait passe de l'une à l'autre.

Disons ci un mot concernant l'occupation des 2 « sous- cellules » cfc par les atomes de Co : si la 2éme sous cellule n'est pas occupée par les atomes de Co, des sites vacants alors on parle d'alliages semi Heusler avec une structure C1_b comme CoMnSb.

Kübler et al[13] ont montré que les densités d'états électroniques à spin-bas, à l'énergie de Fermi (EF) sont négligeables et presque nulles. Ceci laisse penser que les alliages Heuslers peuvent aussi avoir des propriétés de transport assez remarquables puisque seuls la densité d'électrons à spin haut est appréciable à l'énergie de Fermi : à cause de cette polarisation à 100% à EF comme cela a été rapporté par de Groot et al. [18]

Les Heuslers étant des matériaux semi-métalliques et ferromagnétiques [HMF en anglais par dire Half Metalic Ferromagnéts] sont devenus importants et ils sont appelés à jouer un rôle dans la spintronique (électronique de spin).

PARTIE 2

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.2- Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons effectué, sur le composés Heuslers Co_2MnGe , Co_2MnSi et Co_2MnSn des calculs de premier principe basés sur DFT) en utilisant la méthode des Orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (FP-LMTO) implémentée dans le code LmtART.

Nous avons utilisé les deux approximations pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation : l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) [1] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2].

La résolutions des équations de Kohn et Sham dans le code LmtART. Est effectué en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, laquelle est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi que la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

III.2-1	Utilisation	du code	LmtART
----------------	-------------	---------	--------

	$\mathbf{R}_{\mathrm{MT}}(\mathbf{a},\mathbf{u})$	Configuration électronique
Со	2.305	$Co: 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^7$
Mn	2.399	$Mn: 1S^{2}2S^{2}2P^{6}3S^{2}3P^{6}3d^{5}$
Ge	2.399	$Ge: 1S^{2}2S^{2}2P^{6}3S^{2}3P^{6}3d^{10}4S^{2}4P^{2}$
Si	2.354	$Si: 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2$
Sn	2.595	$Sn: 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^6 4d^{10} 5P^2$

La densité de charge et le potentiel et le potentiel effectif on été développé sur les harmoniques sphérique jusqu'à $l_{max} = 6$ à l'intérieur des sphères et en série de fourrier dans la région interstitiel les baser initiales incluses sont respectivement :

Le cycle auto cohérant est accompli une fois que l'énergie totale calculée avec une précision de 10-5 Ry/cellule élémentaire : c'est notre critère de convergence.

La zone de brouillon a été subdivisée en (12*12*12) le long des trois directions

III.3-Les propriétés structurales des matériaux ternaires

III.3-1-Paramètres de réseaux et de module de compressibilité

Dans le but de déterminer les propriétés de stabilités structural tel que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivé, on calcul l'énergie totale pour différentes valeurs de la constante du réseau *a*. Nous avons utilisé l'équation d'état de *Murnaghan* [3] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-\frac{1}{B'}}.$$
 (III -1)

La constate du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe E_{tot} (*a*), et le module de compressibilité par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}.$$
 (III - 2)

La dérivé du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[v \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0), \qquad (III - 3)$$

 V_0 : Le volume d'équilibre à l'état fondamental.

La constante du réseau d'équilibre est déterminée par la localisation du minimum de la courbe E(V) représentant les états des énergies fondamentales calculées en fonction volume cristallin, c'est-à-dire en fonction du réseau cristallin

III.3-2-Les propriétés structurales

Nous avons effectué un calcul auto cohérent relativiste pour la détermination de l'énergie totale pour les trois composés ternaire Co₂MnGe, Co₂MnSi et Co₂MnSn dans différentes structure données.

Les résultats des propriétés structurales de ces matériaux : la constante du réseau *a*, le module de compressibilité *B* et sa première dérivée *B*' sont cosignés dans le tableau (III-1), (III-2) et (III-3). Les courbes illustrant la variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les trois composés, en utilisant deux méthodes [*Vosko et al* (utilise l'approche GGA) et *Perdew Wang* on (utilise les deux approches *LSDA* et *GGA*)], sont représentées par les figures ci-dessous. (III-2) jusqu'a (III-7).

Les données obtenues sont les résultats du meilleur ajustement avec l'équation d'état de Murnaghan[3]. Les valeurs obtenues par la structure de L2₁ sont acceptable comparées aux résultats expérimentaux et ceux trouvés dans la littérature, sauf qu'elles sont légèrement supérieures pour la GGA, ce qui nous amène à déduire que la GGA surestime et la LSDA sous-estime pour la méthode Perdew Wang mais pour la méthode Vosko et al n'est pas valable, les pas des réseaux comme cela bien connue.

Nos résultats trouvés sont très comparable avec ceux trouvés parle groupe de C. Felser [4] et on ils sont plus approches de ceux de l'expérience.

Nous avons également calculé le module de rigidité B et sa dérivée B' pour chaque matériaux Co₂MnGe, Co₂MnSi et Co₂MnSn

Les figures ci-dessous nous montrent la variation de l'énergie en fonction du volume selon les méthodes utilisées [*Perdew Wang* (LSDA et GGA) et *Vosko et al*(GGA).

Pour l'élément Co₂MnGe



Fig III-2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co₂MnGe dans la structure L2₁ en utilisant la méthode Vosko et al pour la GGA



Fig III-3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co₂MnGe dans la structure L2₁ en utilisant la méthode Perdew Wang pour les deux approche la LSDA et la GGA.

		<i>a</i> (a. <i>u</i>)		B(GPa)		B'(GPa)	
		GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA
Co ₂ MnGe	Prés.trav						
	Vosko et al	5.702	-	259.014	-	4.02	-
	Perdew Wang	5.800	5,666	222.264	244,902	3.679	4.644
	Autres	5.736 ^a	5.614 ^a	-			-
	Exp.	5.748 ^b			-		-

^aRéférence[5], ^bRéférence [6].

Tableau III-1 : Propriétés structurales de Co_2MnGe en fonction du paramètre duréseau a_0 , module de compression B et sa dérivée B'.

Pour l'élément Co₂MnSi



Fig III-4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co₂MnSi dans la structure L2₁ en utilisant la méthode Vosko et al pour la GGA



Fig III-5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co₂MnSi dans la structure L2₁ en utilisant la méthode Perdew Wang pour les deux approche la LSDA et la GGA.

		a(a,u)		B(GPa)		B'(GPa)	
		GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA
Co ₂ MnSi	Prés.trav						
	Vosko et al	5.626	-	225.939	-	5.925	-
	Perdew Wang	5.642	5.521	221.235	265.923	4.697	4.334
	Autres	5.635 ^a	5.514 ^a	-		-	
	Exp.	5.644 ^b		-		-	

^aRéférence[5], ^bRéférence [6], [7].

Tableau III-2 : Propriétés structurales de Co_2MnSi , paramètre du réseau a_0 , modulede compression B et sa dérivée B'.



Fig III-6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co₂MnSn dans la structure L2₁ en utilisant la méthode Vosko et al pour la GGA

Pour l'élément Co₂MnSn



Fig III-7 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Co₂MnSn dans la structure L2₁ en utilisant la méthode Perdew Wang pour les deux approche la LSDA et la GGA.

		<i>a</i> (a. <i>u</i>)		B(GPa)		B'(GPa)	
		GGA LSDA		GGA	LSDA	GGA	LSDA
	Prés.trav						
Co_2MnSn	Vosko et al	5.985	-	171.843	-	7.134	
	Perdew Wang	6.010	5.891	214,326	218.295	11.870	5.639
	Autres	5.03 ^a	-	-		-	
	Exp.	5.9	984 ^a	-		-	

^aRéférence[6],

Tableau III-3 : Propriétés structurales de Co_2MnSn , paramètre du réseau a_0 , modulede compression B et sa dérivée B'.

Apres avoir calcule par la méthode *vosko et al* pour les deux cas (Ferromagnétique et non magnétique) pour les trois matériaux on conclu que ces matériaux sont ferromagnétiques et on a calculé aussi par la méthode de *Perdew Wang* pour les deux approche la LSDA et la GGA.

-Nos résultats sont proches de ceux mentionnés dans les trois tableaux, avec une légère différence, on peut remarquer que les valeurs calculées par les deux méthodes sont proche des résultats expérimentaux, concernant le Co_2MnGe , Co_2MnSi et Co_2MnSn .

III.4-Propriétés mécaniques

III.4.1-Coefficients élastiques

Les propriétés du semi-métal (les Heusler) dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liées. En effet, toute déformation entraine une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres et donc du recouvrement des orbitales atomiques. Il s'ensuit une modification du diagramme de bandes et en particulier de la largeur de la bande interdite (gap).

Dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau. Ceci fait encore Projet de controverses et les différentes mesures donnent des résultats parfois très différents.

La détermination des constants Elastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unité. Certaines de ces déformations changent le volume de la cellule unité mais maintiennent la symétrie tétragonale, tandis que d'autres déformations brisent cette symétrie tétragonale.

Nous avons considère les contraintes avec et sans la conservation du volume, parce que les contraintes avec conservation du volume seules ne peuvent pas fournirassez de contraintes pour déterminer les constants élastiques.

Pour un système cubique il y'a trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Le module de compressibilité B de ce système peut être exprime comme combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} . La condition pour la stabilité élastique est que B, C_{11} , C_{12} et C_{44} sont tous positifs [15].

Les constantes élastiques peuvent être obtenues par le calcul de l'énergies totale en fonction des contraintes qui cassent la symétrie cubique en conservait le volume. Pour calculer C_{11} et C_{12} nous appliquons un tenseur de contraintes tétragonale [16, 17] qui transforme les vecteurs de réseau R en R_o comme suit:

$R' = \varepsilon R$

Et le tenseur de contraintes ε est exprimé en termes du paramètre de déformation tétragonale δ par :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix}$$
(III - 5)

Ou $_{\delta}$ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V \delta^2 + O\left[\delta^4\right]$$
(III - 6)

Avec E (0) est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

On a : la formule après la courbe $E(\delta) = b \,\delta^2 + E(0)$ (III -7)

b c'est la pente.

On compare la relation (III - 6) et (III - 7), il donne l'expression suivante :

$$C_{11} + 2C_{12} = \frac{b}{v_0} \tag{III-8}$$

Pour le cristal cubique isotrope, le module de compressibilité *B* est donne par:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \tag{III - 9}$$

Pour le coefficient CM, on utilise un tenseur de contrainte monoclinique a volume conserve donne par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix}$$
(III -10)

La forme finale de ce tenseur diagonale est donne par :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0\\ 0 & -\delta/2 & 0\\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix}$$
(III -11)

L'énergie totale devient:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V \,\delta^2 + O\left[\delta^4\right]$$
 (III -12)

Et l'équation:

En combinant l'équation- (III - 12) et (III - 13), on peut déterminer facilement le constant élastique C₄₄ par l'équation suivante :

 $E(\delta) = E(0) + b\,\delta^2$

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0}$$
 (III -14)

(*III* –13)

Chapitre III :

Ou b indique la pente

 C_{11} , C_{12} , et C_{44} forment l'ensemble compte des constantes pour un système cubique, et le module de cisaillement G, le module de Young E et le rapport de poisson γ peuvent être dérivés à partir des relations suivantes :

$$G = \frac{1}{5} (3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \qquad (III - 15)$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \tag{III-16}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \tag{III - 17}$$

Les figures (III-8 \rightarrow III-10) représente la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour les trois matériaux Co₂MnGe, Co₂MnSiet Co₂MnSn dans la structure (L2₁) respectivement, pour les constantes élastiques C₁₁, C₁₂, et C₄₄ pour cela, on a utilise la approximations de la GGA.

Nous avons applique la méthode FP-LMTO pour étudier les constantes élastiques.

Les premiers calculs numériques de principes des constants élastiques ont été employés, pour calculer les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de ces derniers des composes. Nos calculs de *FP-LMTO* ont été exécutes pour évaluer toute 1'énergie en fonction de la contrainte, après quoi les données ont été adaptées a une fonction polynôme de la contrainte pour déterminer le module.





Fig III-8 : la variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour Co₂MnGe. Application au calcul de (C₁₁- C₁₂) et(C₄₄) utilisant GGA.





Fig III-9 : la variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour Co_2MnSi . Application au calcul de $(C_{11}-C_{12})$ et (C_{44}) en utilisant GGA.



Fig III-10 : la variation de l'énergie totale en fonction de δ^2 , pour Co_2MnSn . Application au calcul de $(C_{11}-C_{12})$ et (C_{44}) en utilisant GGA

		Méthode	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
Nos calculs	Co ₂ MnSn	GGA	320,319	97,6045211	102,171795
Autre calcul			-	-	-
Nos calculs	Co ₂ MnGe	GGA	409,664	183,68873	62,2694887
Autre calcul			-	-	-
Nos calculs	Co ₂ MnSi	GGA	359,690	159,063405	45,2269168
Autre calcul			-	-	-

Tableau III-4 : les constants élastique C_{11} , C_{12} , et C_{44} pour les deux matériaux Co2MnSn, Co_2MnGe et Co_2MnSi , en utilisant de la GGA.

On généralement nos résultats sont en bon accord.

		Approche	G	E	А	γ
Nos	Co ₂ MnSn	GGA	105,846	263,448	0,91750	0,2444
calculs	Co ₂ MnGe	GGA	82,556	223,884	0,55111	0,3559
	Co ₂ MnSi	GGA	67,261	183,568	0,45085	0,3645

Tableau III-5 *le module de Young (E (en GPa), le module de cisaillement (G (en GPa)) et le coefficient de poisson (v) pour Co2MnSn, Co2MnGe et Co2MnSi en utilisant l'approximation GGA.*

Critère de stabilité

D'après ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité [19, 20] :

Résument que : C_{44} > 0, C_{11} > 0, C_{11} > B_0 > C_{12} , C_{11} + $2C_{12}$ > 0 et C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0, $C_{11} - C_{12} > 0$;

A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A donné par l'expression :

$$A = \left(\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}\right) \tag{III-18}$$

Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. D'après les valeurs de A listées dans le Tableaux (III-5) les composés Co2MnSi, Co2MnGe et Co2MnSn sont anisotropes.

On peut obtenir d'autres propriétés élastiques importantes pour les différentes applications technologiques:

 γ : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

E : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

G : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans
à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers. À partir des équations suivantes
[21] :

$$\upsilon = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - (2/3)G)}{(B + (1/3)G)} \right]$$
(III -19)

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \tag{III-20}$$

Tel que :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \tag{III - 21}$$

B est le module de compressibilité qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique, B' sa dérivée par rapport à la pression.

Il existe deux méthodes pour le calcul du module de cisaillement isotrope d'un matériau monophasique, polycristallin et statistiquement isotrope, définies par Voigt en 1928 [22] et Reuss en 1929 [23].

La méthode de Voigt correspond à l'application d'une contrainte uniforme (σ) sur la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})$$
 (Dans le cas d'un système cubique) (III - 22)

La méthode de Reuss correspond à l'application d'une déformation uniforme (ε) de la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}}$$
(III - 23)

Le module de cisaillement G est donné par la moyenne arithmétique de GV et GR :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R)$$
 (III - 21)

Nos résultats concernant les modules de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (v) des trois composés en utilisant la GGA sont énumérés dans le Tableau (III-5). D'après ces résultas E et G de Co2MnSn sont plus grands que ceux de Co2MnGe et ces derniers sont plus grands que ceux de Co2MnSi.

Dans les figures (III-8 \rightarrow III-10), nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée pour Co2MnSn, Co2MnGe et Co2MnSi, respectivement.

III.5-Les propriétés électroniques

Il apparaît nécessaire de mettre en œuvre une description de la structure d'électroniques qui rende compte de la différence de nature chimique et leur liaison. Dans les calculs traditionnels structures électroniques basés sur la méthode LSDA et GGA, il est possible d'obtenir des propriétés plus ou moins précises (structure de bande, densité d'état,.....)

Pour les trois matériaux, on a adopté pour notre calcul les configurations électroniques suivantes :

$$Co : 1S^{2}2S^{2}2P^{6}3S^{2}3P^{6}3d^{7}$$

$$Mn : 1S^{2}2S^{2}2P^{6}3S^{2}3P^{6}3d^{5}$$

$$Ge : 1S^{2}2S^{2}2P^{6}3S^{2}3P^{6}3d^{10}4S^{2}4P^{2}$$

$$Si : 1S^{2}2S^{2}3P^{6}3S^{2}3P^{2}$$

$$Sn : 1S^{2}2S^{2}3P^{6}3S^{2}3P^{6}3d^{10}4S^{2}4P^{6}4d^{10}5P^{2}$$

III.5-1-La structure de bande

Le comportement des Heusler est décrit par la théorie de bandes.

Cette théorie stipule que les électrons ne peuvent occuper que certains niveaux d'énergies appelés bandes permises séparés par d'autres bandes appelées bandes interdites ou gaps.

Les bandes d'énergie se remplissent par les électrons d'atomes. Ceux –ci vont remplir les états jusqu'à une énergie appelée énergie de Fermi.

En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi, on aura soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant.



Fig III.11 : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi donnant un métal, semi-conducteur ou un isolant

Nous avons étudié la structure des bandes des Heusler Co2MnZ.

Les résultats sont présentés dans la figure (suivent).

Les propriétés des électrons dans un solide qui contient 10^{23} atomes/cm³ sont très compliquées. Pour simplifier la résolution des équations d'ondes des énergies il est nécessaire d'utiliser la symétrie de transition et de rotation du solide.

On a indiqué quelques points de haute symétrie de la zone de Brillouin par des lettres greque.



Fig III- 12: Première zone de Brillouin d'un réseau cfc. Les points de haute symétrie sontindiqués.

Un des points important de la structure de bande est la valeur de l'énergie de gap, de point de vue théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique,

On a calculé la structure de bande par la méthode FP-LMTO qui est basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité spin locale (LSDA)

Nos résultats de structure de bande destrois composes sont schématisés dans les figures suivantes :

Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , les trois directions de haute symétrie sont [100], [110] et [111].

Direction [100] : $\Gamma \rightarrow X$ (Δ) Direction [110] : $\Gamma \rightarrow L$ (Λ) Direction [111] : $\Gamma \rightarrow K$ (Σ)

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la LSDA et la GGA .

III.5-2-Densité d'états

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique important pour la compréhension des propriétés physique d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminée sur labas de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaitre la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquence, le transfert de charge entre les atomes.

Dans la méthode FPLMTO, la densité d'état peu être décomposée en DOS partielle locale donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E), \qquad (III - 22)$$

Où g_l^t est le nombre d'état (électron) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphèret, caractérisé par les harmoniques avec le nombre quantique azimutal.

De la même façon g_l^t est le nombre d'état (électrons), faisant inclure le spin par Ryd et cellule unité à l'énergie E qui réside dans la région interstitielle.

La densité d'états des trois composés est calculée par la méthode du tétraèdre [13-14], qui nécessite un grand nombre de points spéciaux.

Nous avons porté sur les figures (III-20) à (III-25) les densités d'états partielles (PDOS) et totale (TDOS) des composé Co₂MnGe, Co₂MnSi et Co₂MnSn.



Fig III-13 : Structure de bande électronique du Co₂MnGe (Up et Down).

Il ya un chevauchement de bande entre les électrons de spin majoritaires et les électrons de spin minoritaires donc on va sépares entre les deux spins, que vous avez traces les structure de bande de chaque états de spin(Up et Down) pour les trois matériaux Co₂MnGe, Co₂MnSi et Co₂MnSn pour les deux méthode Perdew Wang et Vosko et al.

III-5-3 Perdew Wang





Fig III-14 : Structure de bande électronique du Co₂MnGe obtenue par (la LSDA Up et Dn)



Fig III-15 : Structure de bande électronique du Co₂MnGe obtenue par (la GGA Up et Dn)

(Co₂MnSi)



Fig III-16 : *Structure de bande électronique du Co*₂*MnSi obtenue par* (*la LSDA Up et Dn*)





(Co₂MnSn)



Fig III-18 : Structure de bande électronique du Co₂MnSn obtenue par (la LSDA Up et Dn)



Fig III-19 : Structure de bande électronique du Co₂MnSn obtenue par (GGA Up et Dn)
Chapitre III :

D'après nos résultats on peut conclure que nos matériaux Co_2MnZ , (Z = Ge, Si et Sn)pour LSDA et la GGA vous avez un aspect semi métallique pour les cas des électrons qui ont un spin up due aux che vauchements de bandes entre les états de valence et ceux des états de cœur qui sont supérieur énergétiquement du niveau de fermi.

Pour les électrons qui ont un spin down on à un aspect semi-conducteur, avec un maximum en bande de valence au point (Γ) de haute symétrie et un minimum en bande de conduction au point (X) au point de haute symétrie.

Les valeurs des gaps pour le semi-conducteur pour les électrons down sont regroupées dans le tableau suivant :

	Co2MnGe		Co2	MnSi	Co2MnSn		
Gaps	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	
Direct							
L-L	1.787	1.851	2.071	2.148	1.567	1.683	
Γ-Γ	0.235	0.487	0.592	0.860	0.099	0.592	
K-K	1.366	1.610	1.157	1.775	1.129	1.374	
X-X	0.761	0. 989	0.789	1.041	0.676	0.944	
Indirect							
Γ - L	1.385	1.529	1.650	1.820	1.144	1.131	
Г-Х	0.797	1.028	0.827	1.081	0.712	1.326	
L-Γ	0.637	0.809	1.013	1.188	0.522	1.185	
К- Г	0.493	0.718	1.192	1.073	0.336	0.734	
Х-Γ	0.199	0.448	0.863	0.860	0.063	0.339	
$E_{\rm F}({\rm eV})$	12.954	11.974	13.399	12.540	13.399	11.510	

Tableau III-6 : Différentes transition électronique de Co₂MnZ pour la LSDA et la GGA

Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une similarité topologique pour l'ensemble des trois matériaux considérés et selon les deux approximations,

Pour les deux Structures de bandes électroniques down de Co_2MnGe , Co_2MnSi et Co_2MnSn , le maximum de le bande de valence se situe au point Γ le minimum do la bande de conduction se trouve au point X, dans les deux approximations ce qui signifie que les

gaps sont indirecte.

Les trois matériaux pour les structures électroniques Up sont des semi métal avec un chevauchement de bande.

En prenant en considération les approximations LSDA et GGA appliquées au potentiel d'change corrélation, nos résultats théoriques sont généralement en bon accord avec ceux obtenus auparavant par d'auteurs [4].

III-5-4 Méthode Vosko et al

Co2MnGe



Fig III-20 : Structure de bande du Co₂MnGe avec la (GGA Up)



Fig III-21 : Structure de bande du Co₂MnGe avec la (GGA Dn)



Fig (III.22) : Densité d'états (DOS) totale de Co₂MnGe (GGA)



Densité d'états partielle de Co₂MnGe pour GGA

Co2MnSi







Fig (III.25) : Densité d'états (DOS) totale de Co₂MnSi (GGA)



Densité d'états partielle de Co2MnSi pour GGA

Co₂MnSn GGA





Fig III-27 : Structure de bande du Co₂MnSn avec la (GGA Dn)



Fig (III.28) : Densité d'états (DOS) totale de Co₂MnSn (GGA)



Densité d'états partielle de Co₂MnSn pour GGA

			GGA		LSDA			
		E _{Max} (Γ)	E _{Min} (X)	ΔΕ	$N_{\uparrow}(E_F)$	E _{Max} (Γ)	E _{Min} (X)	ΔE
Co ₂ MnGe	Prés.trav	-6.06E-4	0.448	0.448	1.557	-0.05	0.149	0.199
	Autres	-0.048	0.533	0.581	1.29	-	-	-
Co ₂ MnSi	Prés.trav	-0.372	0.448	0.820	1.44	-0.444	0.110	0.554
	Autres	-0.292	0.506	0.798	1.27	-	-	-
Co ₂ MnSn	Prés.trav	0.385	0.428	0.043	1.34	0.111	0.174	0.063
	Autres	0.183	0.594	0.411	1.22	-	-	-

Tableau III-7 : La largeur de la band est la densité entre ces énergies externes descomposes Co2MnZ de Heusler.

On peut remarquer d'après les graphes de la densité électronique à une forte contribution pour les électrons up et pour les électrons down et on a une faible contribution pour les états énergétiques avec une différence pour la densité entre les électrons de spin up et down pour les trois matériaux.

III.6-Propriétés magnétiques

Il est bien connu que les composés de Heusler basés sur le Co2 suivent la règle Slater-Pauling [24 25], pour la prédiction de leur moment magnétique total de spin. Ceci signifie que la saturation magnétique dépond du nombre des électrons de valence [26,27,28].

Les ferromagnétiques Semi-métalliques (HMF) dans les composés de Heusler basés sur le Co2 sont censés montrer un certain gap dans les densités états down et l'énergie de Fermi E_F subsiste à l'intérieur du gap. De ce point de vue, la règle de Slater-Pauling est strictement vérifiée avec :

$m_{HMF} = n_V - 6$

pour le moment magnétique par atome. Pour les composés ordonnés avec différents types d'atomes, il est plus commode de travailler avec tous les atomes de la maille élémentaire. Dans le cas de 4 atomes par maille, comme dans les composés de Heusler (H), on doit soustraire 24 (6 multiplié par le nombre d'atomes) du nombre accumulé d'électrons de valence dans la maille élémentaire N_V (les électrons *s* et *d* pour les métaux de transition et les électrons *s* et *p* pour l'élément du groupe principal) pour trouver le moment magnétique par maille élémentaire :

$$m_{\rm H} = N_{\rm V} - 24$$

avec N_V dénotant le nombre accumulé d'électrons de valence dans la maille élémentaire.

Nos résultats des calculs sont comparés aux valeurs expérimentales. Tous les moments magnétiques sont indiqués dans le μ B. Le μ_{Calc} et total de moments magnétiques sont donnés par cellule d'unité. le μ_{Co} μ_{Mn} et μ_Z la bande sont l'emplacement résolu des moments magnétiques sur des emplacements de Co et de Mn, respectivement.

		GGA					LSDA			
		μ_{Co}	μ_{Mn}	$\mu_{\rm Z}$	TOTAL	μ_{Co}	μ_{Mn}	$\mu_{\rm Z}$	TOTAL	
Co ₂ MnGe	Prés.trav	1.017	3.074	-0.055	5.053	0.994	3.041	-0.035	4.994	
	Autres	0.97 ^a 0.981 ^b	3.23 ^a 3.040 ^b	- 0.061 ^b	5.03 ^a 4.941 ^b	-	-	-	-	
	Exp.				4.93	a)				
Co ₂ MnSi	Prés.trav	1.077	2.967	-0.080	5.041	1.053	2.950	-0.051	5.005	
	Autres	1.000 ^{d c} 1.021 ^b	3.000 ^{d c} 2.971 ^b	-0.074 ^b	5.00 ^{d c} 4.940 ^b	-	-	-	-	
	Exp.				4.9 ^c	d				
Co ₂ MnSn	Prés.trav	0.999	3.229	-0.083	5.144	0.968	3.173	-0.048	5.061	
	Autres	$0.97^{a x}$ 0.929^{b}	3.23 ^{a x} 3.203 ^b	- -0.078 ^b	5.03 ^{a x} 4.984 ^b	-	-	-	-	
	Exp.				5.08	ı x				

^aRéférence[6], ^bRéférence[8], ^cRéférence[9], ^dRéférence[10], ^xRéférence[11]

Tableau III-8 : *Le Moments magnétiques des composés de Co*₂*MnZ Heusler.*

Les résultats obtenus sont en très Accord avec les résultats expérimentaux. μ_{total} est le moment magnétique total calculé du composé, qui est la somme des moments magnétique dans les :

Co (2fois), Mn (1 fois) et le Z (Ge, Si et Sn) (1fois) au moment de l'interstitiel entre les emplacements.

On voire que du moment magnétique des atomes de Co et de Mn sont pour cette série de composés.

Dans tous les composés rapportés, les atomes de Z portent un moment magnétique négligeable, qui ne contribue pas beaucoup au moment global. Dans la plupart des composés il est antiparallèle aligné aux moments d'Co et de Mn. Il émerge du chevauchement des fonctions d'onde d'électron.

RÈFÈRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Perdew J. P. and Wang Y. Phys. Rev. B 45, 13 244 (1992).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [3] Murnagham F.D. Proc. Nat. Acar. Sci. USA 30, 244 (1944)
- [4] Johannes Gutenberg Universität, D-55099 Mainz, Germany.(Dated: February 6, 2008)
- [5] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman: Role of Structural Defects on the Half-Metallic Character of Heusler Alloys and Their Junctions with Ge and GaAs, Lect. Notes Phys.676,41–66 (2005)
- [6] H. Ido, J. Magn. Magn.Mater.54-57, 937 (1986).
- [7] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris, Phys. Rev. B 66, 104429 (2002).
- [8] Galanakis FachbereichPhysik, Martin-Luther Universitat, Halle-Wittenberg, D-06099 Halle, Germany Institute of Materials Science, NCSR "Demokritos," 153 10 Aghia Paraskevi, Athens, Greece (Dated: February 1, 2008).
- [9] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris, Phys. Rev. B 66, 104429 (2002).
- [10] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Y. Chen, C. L. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, and X. X. Zhang, Phys. Rev. B 68, 104330 (2003).
- [11] R. Sobzcak, J. de Phys. (Paris), Coll. 49, 141 (1988).
- [12] Claudia Felser Institutfür Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Johannes Gutenberg - Universités, D-55099 Mainz, Germany. (Dated: February 6, 2008)
- [13] G.Lehmam and M.Tant; onthenumerical.calculation of the density of state and relate properties, phy, status, solidi B54, 469(1972).
- [14] James D.pack and hendrik J.monkhorst.phy.rev.16-1749(1977).
- [15] D.C.Wallace, thermodynamics of crystals, wiley, Newyour,(1972)
- [16] M. Dacorogna, J. Ashkenazi and M. Peter, Phys. Rev. B 26, 1982, p (1527)
- [17] N. E. Christensen, Solid State Commun. 49, p 701. (1984)
- [18] R. A. de Groot, F. M. M^{*}uller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [19] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc., 36, 160 (1940)

- [20] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, L.R. Testardi et al., Phys. Rev.Lett. 15, 250 (1956)
- [21] Schreiber E, Anderson O L and Soga N 1973 Elastic Constants and Their Measurements (New York: McGraw-Hill)
- [22] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [23] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech., 9, 49 (1929).
- [24] L. Pauling, Phys. Rev. 54, 899 (1938).
- [25] J. C. Slater, Phys. Rev. 49, 931 (1936).
- [26] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 174429 (2002).
- [27] J. K"ubler, Theory of Itinerant Electron Magnetism (Oxford University Press, Oxford, New York,2000).
- [28] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, and G. Schonhense, J. Appl. Phys. 99,08J106 (2006).

CONCLUSION GÉNÉRALE

ET PERSPECTIVES

Conclusion Générale et Perspectives

Après avoir revu de manière approfondie la bibliographie de la DFT, et après avoir maitrisé l'outil informatique indispensable à savoir ici MindLABMstudio, qui est une interface graphique de LmtART, nous avons entamé une série de calculs et d'optimisation sur les trois composés Heuslers : Co2MnX (X=Ge, Sn, Si). La particularité de ces composés est qu'ils sont à la fois ferromagnétiques et semi-métalliques, c'est-à-dire qu'ils présentent une densité d'états polarisés le long d'une direction égale théoriquement à 100% au niveau de Fermi, la densité des états de la polarisation inverse y est alors théoriquement nulle. Les applications de ce type de matériaux font partie de la « Spinotronique » c'est-à-dire l'électronique de spin puisque ici il y a un transport d'électrons avec un spin bien défini.

Concrètement, les ingrédients d'entrée sont les positions des divers atomes au sein de la cellule élémentaire supposée appartenir à une structure cristalline faisant interpénétrer autre cellules FCC, qui est en fait spécifique à ces composés Heuslers : c'est la structure $L2_1$ Nous avons choisi le paramètre de maille proche de la valeur expérimentale puisque celle-ci est connue, ceci nous a permis d'affiner l'optimisation structurale.

Dans le cadre de la théorie FP-LMTO, ou de toute autre formulation de la DFT, il y a une partie du potentiel d'interaction qu'il faut modéliser par une approximation, il s'agit de l'influence de l'interaction d'échange et de corrélation des électrons : en général, deux formes standards sont utilisées : la LSDA et la GGA sous plusieurs variantes. Nous avons vu de près les résultats obtenus par chacune des deux approximations Nous avons vérifié que la GGA était la plus performante ici, elle est plus proche de ce qui est expérimentalement acquis. D'un autre coté, nous avons comparé nos propres résultats avec d'autres publications, nous avons trouvé un bon accord, ce qui peut nous amener à envisager l'étude d'autres composés avec confiance. Concernant la physique essentielle issue de notre travail, nous pouvons dire que nous avons compris et assimilé d'une certaine façon pourquoi la phase ferromagnétique est la plus stable, en donnant les contributions des divers atomes aux moment magnétique total, qui vérifie bien une certaine loi empirique , que la structure des bandes d'énergie ainsi que la densité d'états montrent bien le caractère à la fois métallique et semi conducteur de ces matériaux, le gap indirect bien calculé. Par ailleurs, nous avons déterminé les constantes de déformations élastiques.

Bien entendu, ce travail n'est pas une fin en soi, nous espérons continuer notre recherche dans ce type de matériaux en traitant mieux l'interaction échange-corrélation, en tenant compte aussi de l'effet de la température, en déduisant la température de Curie, en regardant de près l'influence d'un champ magnétique et en déterminant la susceptibilité magnétique ...