

N° d'ordre:



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès  
Faculté des Sciences exactes  
Département de physique

## THESE DE DOCTORAT

Présenté par:

**BENOUIS MIMOUN**

Pour l'obtention le grade de

**Docteur en sciences**

**Spécialité:** Physique

**Option:** science des et nanostructures et nanomatériaux

### THÈME

Contribution à l'étude des propriétés physiques des Phases  
 $\text{MAX Cr}_{n+1}\text{GeC}_n$  ( $n=1, 2, 3$  et  $4$ ) par la méthode FP -  
LAPW.

**Soutenu le:** 2016 devant le jury :

<b>Prof</b>	BOUHAFS BACHIR	U. Djillali Liabès - SBA -	Président
<b>Prof</b>	AMERI MOHAMMED	U. Djillali Liabès - SBA -	Encadreur
<b>Prof</b>	ABIDRI BOUALEM	U. Djillali Liabès - SBA -	Examinateur
<b>Dr</b>	BENSAID DJILLALI	C.U.B.B. Ain Temouchent	Examinateur
<b>Dr</b>	BENTOUAF ALI	U. de Chlef	Examinateur
<b>Dr</b>	ARBOUCHE OMAR	U. de SAIDA	Examinateur

2015 - 2016

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physico-chimie des matériaux avancés de l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès.*

*Je voudrais remercier mon encadreur monsieur AMERI MOHAMMED professeur de l'université de Sidi Bel Abbès, d'avoir accepté de m'encadrer.*

*Je tiens à remercier particulièrement monsieur BOUHAFS BACHIR professeur de l'université de Sidi Bel Abbès qui a accepté de présider le jury.*

*Je tiens aussi à remercier monsieur ABIDRI BOUALEM professeur de l'université de Sidi Bel Abbès, monsieur BENTOUAF ALI maître de conférences à U. de Chlef, monsieur BENSALD DJILLALI maître de conférences à C.U.B.B. Ain Temouchent, monsieur Arbouche Omar maître de conférences à U. de Saïda d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je remercie vivement monsieur Y. Azzaz, docteur de l'université de Sidi Bel Abbès pour son aide et son soutien jusqu'à l'aboutissement de ce travail*

*Enfin, je remercie tous mes amis qui m'ont aidé et à leur tête H. BENDAOUD, L. Boumia, et A. Belasri pour leurs grands encouragements et leur aides.*

# Dédicace

*Je dédie ce travail à ma mère et mon père que dieu l'accueil  
par sa clémence*

*A mes frères, mes sœurs, mes neveux Walid, Ikhlas, Fatima  
Zahra, rahim, khadidja, abd elhak et diaa dine.  
Et à mes amis*

# *Sommaire :*

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## **Chapitre I : Méthode *ab initio* usuelles**

<i>Introduction</i> .....	8
I.1 formalisme de la mécanique quantique non relativiste.....	8
I.1.1 Equations de Schrödinger.....	8
I.1.2 Minimisation de l'énergie.....	9
I.2 Approximation de Born Oppenheimer.....	10
I.3 Approximation du champ auto cohérent (self consistent).....	13
I.3.1 Approximation de Hartree.....	13
I.3.2 Approximation de Hartree-Fock.....	14
I.3.3 Approximation de Hartree-Fock Slater.....	16
<b>Référence</b> .....	17

## **Chapitre II : Cadre général de la DFT**

<i>Introduction</i> .....	18
II.1. Approche usuelle.....	18
II.2. Des fonctions d'ondes à la fonctionnelle de densité.....	19
II.2.1. La fonction de Green.....	19
II.3 La DFT en tant que théorie à N corps.....	21
II.3.1 Les théorèmes de Hohenberg –Kohn.....	22
II.3.2 Approximation de Thomas Fermi.....	23
II.4. La DFT en tant que théorie effective à un corps.....	24
II.4.1 Equations de Kohn-Sham.....	25
II.4.2 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	27
II.5 La DFT en pratique .....	28
II.5.1 Fonctionnelles locales (LDA).....	28
II.5.2 Fonctionnelles semi locales (GGA).....	29
<b>Référence</b> .....	31

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

<i>Introduction</i> .....	33
III. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	33
III.1. La méthode APW.....	33
III.2. Principe de la méthode FP-LAPW.....	36
III.2.1. Les rôles des énergies de linéarisation.....	38
III.3. Construction des fonctions radiales.....	38
III.3.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	39
III.3.2. Les fonctions radiales relativistes.....	41
III.3.3. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	46
III.4. La solution de l'équation de Poisson.....	47
III.5. Le potentiel d'échange et des corrélations.....	51
III.6. La structure du programme.....	52
III.6.1. La méthode de la solution.....	53
Référence.....	53

## Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. étude des propriétés structurales, électroniques des phases max $Cr_{n+1}GeC_n$ (avec $n= 1, 2, 3$ et $4$ ).....	57
IV.1.1. Détails de calculs.....	57
IV.1.2. Propriétés structurales.....	58
IV.1.3. l'énergie de formation et de cohésion.....	62
IV.1.4 Propriétés électroniques.....	63
IV.1.4.1. Structure de bandes.....	63
IV.1.4.2. La densité d'états électronique.....	69
IV.2. Etudes des propriétés électroniques et magnétique du $Cr_2GeC$ ( $n=1$ ) avec l'approximation GGA +U.....	72
Référence.....	79
Conclusion générale.....	79

*Généralités  
sur les phases MAX*

## Introduction générale :

Au cours des années soixante, les travaux de Jeitschko, Nowotny et leurs collègues sur l'élaboration des carbures et nitrures [1], ont permis la découverte de plus d'une centaine de nouveaux matériaux. Les phases H \_ ou Hägg \_ firent partie de cette découverte, mais n'attirèrent pas l'attention de la communauté scientifique de l'époque. Ce n'est que depuis une quinzaine d'années que l'étude de ces phases particulières, précurseurs de ce que Barsoum et son équipe américaine de l'université de Drexel (Philadelphie) ont par la suite nommé les phases MAX, s'est réellement amorcée.

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nanolamellaires, avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques. Pour les propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques, ils ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants : leur module d'Young est élevé et ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques. Cependant, mécaniquement, ils en sont extrêmement différents : ils sont usinables, ont des valeurs de dureté plus faibles, résistent aux chocs thermiques et ont une étonnante résistance à la présence de défauts. Par exemple la phase  $Ti_2AlN$  présente une résistivité électrique plus basse que celle du titane pur. De façon tout à fait étonnante, ces céramiques semblent posséder également une ductilité non négligeable qui leur permet d'être façonnées par des outils de coupe classiques. Par ailleurs, ces céramiques possèdent des propriétés mécaniques intéressantes (faible dureté mais grande rigidité) et des systèmes de glissement de dislocation particulièrement simples et actifs dès la température ambiante. L'attrait pour cette classe de solides, outre leurs propriétés spécifiques, vient aussi du fait que leur composition peut être largement modifiée ce qui, à terme, pourrait permettre « d'ajuster » composition et propriétés recherchées. Il a par exemple été vérifié qu'il existe un domaine de solution solide entre  $Ti_2AlC$  et  $Ti_2AlN$ , le carbone et l'azote pouvant se substituer l'un à l'autre. Il est probable que les 3 substitutions d'atomes métalliques puissent également être réalisées facilement.

Jusqu'à présent, ces phases ont été essentiellement synthétisées sous forme de matériaux massifs en utilisant la métallurgie des poudres comme méthode d'élaboration. La réalisation de films minces de ce type de matériaux est actuellement à l'étude en utilisant différents bâtis de dépôt disponibles au LMP : Le dispositif de pulvérisation ionique NORDIKO (qui permet d'obtenir des nitrures), l'évaporateur RIBER et le dispositif de cluster magnétron (3 magnétrons). La combinaison particulière de ces propriétés est l'expression de

la combinaison de deux types de liaisons dans leur structure : une majorité de liaisons métalliques fortes au sein de chaque feuillet de la structure nanolamellaire, et de relativement faibles liaisons entre ces feuillets.

Les phases max représentent une classe exceptionnellement étendue de céramiques. Elles répondent à une formule générale de type :  $M_{n+1}AX_n$  où M est un métal de transition (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Hf, Ta,...), A est un métal en général des groupes IIIA ou IVA (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn, Pb,...) et X est un métalloïde (C ou N) et  $n = 1, 2$  ou  $3$ . L'archétype de ces phases est  $Cr_2AlC$  et une cinquantaine de phases sont actuellement répertoriées.

Elles tirent leur nom de leur composition chimique :  $M_{n+1}AX_n$ . La figure.1 montre les différents éléments utilisés, et donne la liste des phases thermodynamiquement stables [2]. Toutes n'ont pas été synthétisées à ce jour.



Legend:

- M** (red): early transition metal
- A** (blue): group A element
- X** (black): C and/or N

211	$Ti_2AlC^*$	$Ti_2AlN^*$	$Hf_2PbC^*$	$Cr_2GaC$	$V_2AsC$	$Ti_2InN$
	$Nb_2AlC^*$	$(Nb,Ti)_2AlC^*$	$Ti_2AlN_{0.5}C_{0.5}^*$	$Nb_2GaC$	$Nb_2AsC$	$Zr_2InN$
	$Ti_2GeC^*$	$Cr_2AlC$	$Zr_2SC$	$Mo_2GaC$	$Ti_2CdC$	$Hf_2InN$
	$Zr_2SnC^*$	$Ta_2AlC$	$Ti_2SC$	$Ta_2GaC^*$	$Sc_2InC$	$Hf_2SnN$
	$Hf_2SnC^*$	$V_2AlC$	$Nb_2SC$	$Ti_2GaN$	$Ti_2InC$	$Ti_2TiC$
	$Ti_2SnC^*$	$V_2PC$	$Hf_2SC$	$Cr_2GaN$	$Zr_2InC$	$Zr_2TiC$
	$Nb_2SnC^*$	$Nb_2PC$	$Ti_2GaC$	$V_2GaN$	$Nb_2InC$	$Hf_2TiC$
	$Zr_2PbC^*$	$Ti_2PbC^*$	$V_2GaC$	$V_2GeC$	$Hf_2InC$	$Zr_2TiN$

312	$Ti_3AlC_2^*$	$Ti_3GeC_2^*$
	$Ti_3SiC_2^*$	

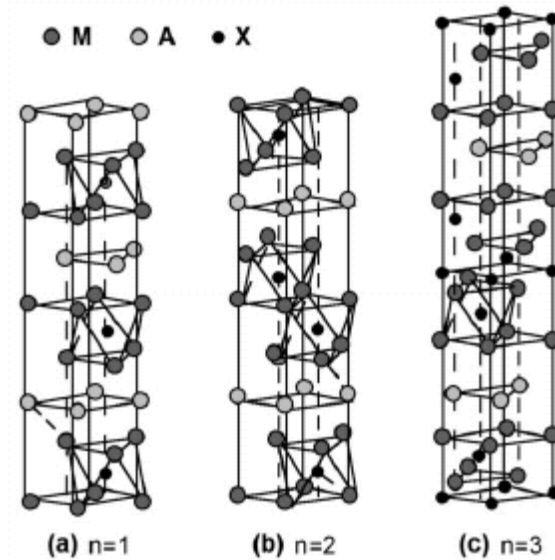
  

413	$Ti_4AlN_3^*$
-----	---------------

**Fig. 1\_** Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables [2].

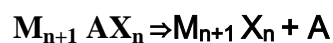
La structure cristallographique des phases MAX est une structure hexagonale dont la figure 2 présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n.

Les différentes structures de ces céramiques sont lamellaires à l'échelle atomique.



**Fig. 2 :** Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX: (a) structure 211, (b) structure 312, et (c) structure 413. [2]

La particularité des phases MAX est qu'elles combinent des propriétés caractéristiques des céramiques et certaines propriétés usuelles des métaux. Les propriétés d'une phase  $M_{n+1}AX_n$  présentent également souvent des similitudes avec la phase MX correspondante. Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur : leur conductivité thermique  $k$  se situe autour de  $30\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ . Cette valeur est comparable à celle du nitrure de silicium ( $k_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 25\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) ou de l'alumine ( $k_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 32\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) [3]. Avec une conductivité thermique à température ambiante de  $34\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ . Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température. Cette décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe A selon la réaction :



La température de début de décomposition varie de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  pour le  $\text{Cr}_2\text{GaN}$  [4] à plus de  $2300\text{ }^\circ\text{C}$  pour le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  qui est particulièrement réfractaire [5]. Cette température de

décomposition est une fonction sensiblement dépendante des impuretés (Fe, O...) présentes dans le matériau, pouvant être ajoutées volontairement ou bien provenir de contaminations lors de l'élaboration.

Les céramiques MAX sont de bons conducteurs électriques : leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0,37.10^6$  et  $14,3.10^6 \Omega^{-1}.m^{-1}$  correspondant à des valeurs de résistivité  $\rho$  entre  $0,07.10^{-6}$  et  $2,7.10^{-6} \Omega.m$  ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique. Cette propriété les distingue donc de l' $Al_2O_3$ , du  $Si_3N_4$ , ou du  $TiO_2$  qui sont des céramiques isolantes ( $\rho_{TiO_2} \approx 10^{10} \Omega.m$ ). Comme dans le cas des métaux, leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température [6].

Afin d'explorer les propriétés structurales, électroniques, et le comportement magnétique de nos matériaux, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [7] comme outils de simulation, et ceci en calculant les propriétés structurales et électroniques y compris la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge.

C'est une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [8,9] un outil très pointus de la mécanique quantique, faisant partie des méthodes dites ; les méthodes *ab-initio*, qui permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler en résolvant des équations de la mécanique quantique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. La DFT servira à explorer les propriétés de l'état fondamental des matériaux à température nulle.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour calculs quantique de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamentale d'un système comportant un nombre important d'électrons.

Cependant, même si la DFT est une méthode très puissante de simulation, sa mise en œuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul.

Une autre approximation induite par la DFT est l'utilisation d'une fonctionnelle sont possibles.

Ce mémoire est organisé selon quatre chapitres :

- ❖ Introduction consacrée à la présentation des composés en phase max
- ❖ Dans le premier chapitre nous présentons *la Méthode ab initio usuelles*

- ❖ Dans le deuxième chapitre nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- ❖ Le troisième chapitre nous rappelle le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW).
- ❖ Dans le quatrième chapitre est constitué de deux parties :
  - La première partie présente nos résultats obtenus pour les quatre structures des phases  $M_{n+1}AX_n$  avec ( $n=1, 2, 3$  ou  $4$ ) concernant
    - Les propriétés structurales
    - Les propriétés électroniques
  - La deuxième partie consacrée à la présentation de nos résultats obtenus pour la structure de phase  $Cr_2GeC$  concernant :
    - Les propriétés magnétiques
- ❖ Enfin nous terminons ce mémoire par une conclusion générale sur notre travail.

## Références

- [1] W. Jeitschko and H. Nowotny. *Mh. Chem.*, **98** :329, 1967.
- [2] M.W. Barsoum and T. El-Raghy, *American Scientist*, **89**, 334, 2001.
- [3] M.W. Barsoum. *Fundamentals of ceramics*. Mc Graw-Hill, 1997.
- [4] L. Farber and M.W. Barsoum, *J. Mater. Res.*, **14**, 2560, 1999.
- [5] Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert, and F. Aldinger, *J. Amer. Cer. Soc.*, **83**, 197, 2000.
- [6] M.W. Barsoum, *Solid St. Chem.*, **28**, 201, 2000.
- [7] J.P.Perdew and Y.Wang, *Pyhs.Rev.B45*, 13244(1992).
- [8] P.Blaha , K.Schwaerz, G.K.H.Madsen,D.Kvasnicka,and J.Luiz,WIEN2K, An Angmented Plane Wave plus locale Orbitals Progral for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology,Vienna,Austria,2001).
- [9] J.P.Perdew, S, Burke et M. Ernzerhof, *phys, lett* 77, 3865 1996

# *Chapitre I*

*methodes ab initio usuelles*

## Introduction :

Les méthodes ab initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

## I.1 Formalisme de la mécanique quantique non relativiste :

### I.1.1 Equations de Schrödinger :

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

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

ou  $H$  est l'Hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'Hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps

$$(T + U + V + W)\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = E\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (\text{I.2})$$

Où l'on définit les termes comme suit :

- Energie cinétique :

$$T = T_e + T_N \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \Delta_k}{2m_k} \quad (\text{I.3})$$

- Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i \neq j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.4})$$

- Energie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (\text{I.5})$$

- Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (\text{I.6})$$

Où  $\vec{R}$  est le vecteur position du noyau et Z la charge nucléaire

– Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{I.7})$$

ou les  $\{\vec{R}_k\}$  sont les vecteur positions des noyaux et  $Z_k$  leur charge nucléaire.

– Energie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i \neq j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.8})$$

### I.1.2 Minimisation de l'énergie :

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié.



On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible des lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire.

Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile ; l'approximation de Born-Oppenheimer [2].

## I.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Un noyau atomique possède une masse 1836 fois supérieure à celle d'un électron ( $m_{\text{noyau}} \ll m_{\text{électron}}$ ).

Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. Autrement dit, pour une position  $R$  donnée des noyaux, seule la contribution électronique  $E_{el}(R)$  à l'énergie totale  $E_n$  est nécessaire pour déterminer les propriétés du système. On peut théoriquement, en première approximation, étudier séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux, c'est-à-dire, résoudre deux équations de type Schrödinger: l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. C'est l'approximation, dite adiabatique, de Born-Oppenheimer [2].

Dans cette approximation, on recherche une solution de la fonction  $\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\})$  sous la forme :

$$\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) * \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{I.9})$$

Où  $\chi(\{\vec{R}_N\})$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $\vec{R}_N$  des noyaux figés.

En écrivant l'Hamiltonien  $H$  sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum \frac{\Delta_N}{m_N} + \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \Delta_i + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j(i)} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N * Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \right) \quad (\text{I.10})$$

On fait apparaître un opérateur électronique  $H_{el}$  de la forme :

$$H_{el} = \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \Delta_i + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N * Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \right) \quad (\text{I.11})$$

On remarque cependant que le dernier terme du membre de droite de l'équation (I.11) est un terme biélectronique, ce qui pose une difficulté supplémentaire pour le traitement du système électronique.

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace (I.9) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{el} \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \quad (\text{I.12})$$

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

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

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi(\{\vec{R}_N\}) = E_{nucl} \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{I.13})$$

Où  $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (I.12), 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 transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'Hamiltonien électronique  $H_{el}(\{\vec{R}_N\})$  où les  $\{\vec{R}_N\}$  sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à Ne particules (électrons) insoluble directement par résolution de

l'équation de Schrödinger dès que l'on dépasse quelques électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires. Une exploitation particulière de ce fait est développée sous forme d'un algorithme connu sous le nom d'optimisation de géométrie, Figure (1) :

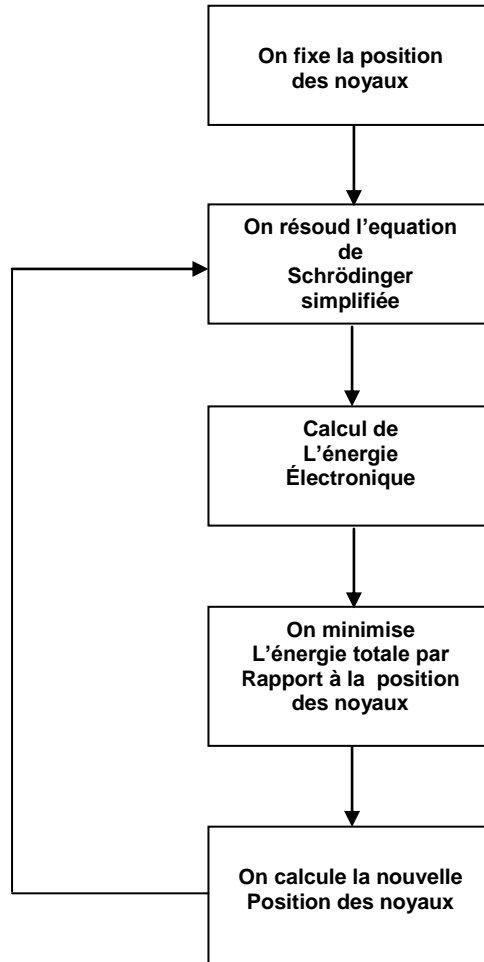


Fig. I.1 – Mise en oeuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer

1. On fixe la position des noyaux, ils deviennent donc des paramètres et les degrés de liberté nucléaire apparaissent uniquement dans un potentiel  $v(\vec{r})$ .
2. On résout une équation de Schrödinger "simplifiée" pour calculer l'énergie électronique.
3. On minimise l'énergie totale par rapport à la position des noyaux

### I.3. Approximation du champ autocohérent (self-consistent) :

#### I.3.1. Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (I.12) est impossible du fait du grand nombre de particules mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de Ne corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique  $\phi(\{\vec{r}_i\})$  comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\phi_i(\vec{r}_i)$

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{I.14})$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [3], s'écrit sous la forme :

$$h_i\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.15})$$

Où l'Hamiltonien  $h_i$  à un électron s'écrit :

$$h_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{I.16})$$

Où  $V_{ext}$  Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I.17})$$

est le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique Électrons-électron avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r})$  dans l'équation (I.17) est définie par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.18})$$

Où la somme est faite sur les  $N_e$  états monoélectroniques occupés.

En substituant les équations (I.16), (I.17) et (I.18) dans (I.15), on trouve les équations de Hartree pour un système monoélectronique :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) + \sum \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$  donné par l'équation (I.17), qui détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation (I.18). C'est la raison pour laquelle cette approche est *appelée approximation du champ autocohérent*.

Mais, trouver une solution autocohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons  $N_e$  mis en jeu est très grand. Très souvent on suppose que la densité monoélectronique  $\rho_i(\vec{r})$  est égale à la densité électronique totale  $\rho(\vec{r})$ ,

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.20})$$

Ainsi, le potentiel subit par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes.

### I.3.2. Approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock [4] a montré que les solutions de l'Hamiltonien (I.16) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{I.21})$$

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

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* »

$$\phi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{Ne}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{Ne}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.22})$$

Où  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\phi$  donnée par l'équation (I.22) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.23})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'*approximation de Hartree-Fock (AHF)*, qui sont appelés termes d'*énergie de corrélation* selon Wigner [5].

Toute une catégorie de méthodes, dites d'*interaction de configurations (CI-Configuration Interaction)* s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croit

rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes.

En principe l'*AHF* pose un problème du fait du caractère non local du potentiel *d'échange*. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

### I.3.3. Approximation de Hartree-Fock-Slater :

J.C.Slater [6] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'*AHF*. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.24})$$

où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge.

Dans ses calculs, Slater pose  $\alpha = 1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode  $X_\alpha$  de Slater soulève deux points essentiels :

- la simplicité de ce potentiel par rapport à l'*AHF* (due au fait qu'il est local).
- il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation.

Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma monoélectronique est *l'approximation locale de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (DFT) que nous exposons ci-dessous.

**References**

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik 79, 489 (1926)
- [2] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., **24**, 328 (1928).
- [4] V.A. Fock, Z. Phys., **15**, 126 (1930).
- [5] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc., **34**, 678 (1938).
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).



*Chapitre II*  
*cadre général de DFT*

**Introduction :**

On peut dire que la DFT est assurément une des théories les plus populaires et les plus efficaces pour traiter les problèmes à N corps [1,2].

La présentation ici faite, est dans le contexte des articles [3, 4, 5,6].

**II.1 Approche usuelle :**

On peut résumer la démarche de la mécanique quantique ,en comprenant qu'à partir de la connaissance du potentiel  $v$  on détermine la fonction d'onde par résolution de l'équation de Schrödinger, laquelle nous permet ensuite par intégration de calculer les valeurs moyennes de n'importe quelle observable

$$v(\vec{r}) \rightarrow \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow \langle observable \rangle \quad (\text{II.1})$$

On peut notamment calculer la densité de particules

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II.2})$$

Quand bien même, la fonction d'onde contiendrait la totalité de l'information sur le système, sa détermination est particulièrement problématique et ce pour plusieurs raisons. La plus importante est que la fonction d'onde est une fonction à N variables .Le calcul numérique sur de tels objets est particulièrement coûteux en temps de calcul et en précision. Comme on va le voir, le théorème de Hohenberg-Kohn va nous assurer que pour l'état fondamental  $\psi_0$ , la relation entre la densité du fondamental  $\rho_0$  et le potentiel est bijective :

$$\rho_0(\vec{r}) \rightarrow \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow v(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

On va pouvoir ainsi travailler sur un objet physico-mathématique à trois variables seulement, ce qui simplifie énormément le problème.

## II.2 Des fonctions d'ondes à la fonctionnelle de densité :

Il existe un lien très intéressant entre les fonctions d'onde et les fonctions de Green. Ces dernières sont directement liées aux matrices de densité réduite à une particule. Ces relations permettront de jeter un pont entre la mécanique quantique telle qu'elle est connue, au travers de la détermination des fonctions d'onde, mais plutôt trop compliquée des lors qu'il s'agit de traiter des problèmes à N-corps ; et la Théorie Quantique Des Champs, seule cadre apte à traiter ces derniers. En Théorie Quantique des Champs, mais aussi en Théorie Statistique des Champs les fonctions de corrélation à N points sont les outils mathématiques de base, permettant une description statistique des problèmes à N-corps. Une fonction de Green n'étant rien d'autre qu'une fonction de corrélation à deux points.

### II.2.1. La fonction de Green :

Mathématiquement, on définit la fonction de Green [7] d'un opérateur  $L$  comme la solution de

$$[z - L(z, \vec{r})] G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{II.4})$$

Pour une particule indépendante, c'est à dire qu'il n'y a pas d'interactions avec d'autres particules, autrement dit  $U = 0$  et dans un potentiel  $v(\vec{r})$  on la note  $G^{(0)}$ , et elle vérifie dans l'espace des fréquences [7, 8]

$$\left[ E + \frac{\hbar^2 \Delta}{2m} - v(\vec{r}) \right] G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \hbar \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{II.5})$$

Par contre pour un système à N-corps interagissant indépendant du temps, la fonction de Green d'une particule est modifiée en raison des interactions avec les autres particules. On montre dans [7, 8] que l'équation à résoudre est dans ce cas :

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2 \Delta}{2m} - v(\vec{r}) \right] G(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \hbar \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') - i \int d^3 \vec{x} U(\vec{r} - \vec{x}) G^{(2)}(\vec{r}, t, \vec{x}, t; \vec{r}', t', \vec{x}, t') \quad (\text{II.6})$$

ou  $G^{(2)}$  est la fonction de corrélation à deux points. Il faut remarquer que  $G(\vec{r}, t; \vec{r}', t')$  n'est une fonction de Green que lorsque le système n'est pas interagissant, c'est à dire  $U = 0$ .

La connaissance de  $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$  permet le calcul des valeurs moyennes de tous les opérateurs à un corps ainsi que les valeurs moyennes de certains opérateurs à deux corps (Hamiltonien).

Comment obtenir la fonction  $G(\vec{r}, t; \vec{r}', t')$  ? On montre qu'il suffit de résoudre l'équation de Dyson [7, 8, 9].

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') - G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') = \int d^3 \vec{x} d^3 \vec{x}' d^3 \tau d^3 \tau' G^{(0)}(\vec{r}, \vec{x}; t, \tau) \Sigma(\vec{x}, \tau, \vec{x}', \tau') G(\vec{x}', \vec{r}'; \tau', t') \quad (\text{II.7})$$

La quantité  $\Sigma$  est dénommée « self-energy » irréductible. C'est une quantité importante dans l'étude des problèmes à N-corps.

Lorsque l'énergie est conservée on peut passer de  $G(\vec{r}, t; \vec{r}', t') \equiv G(\vec{r}, \vec{r}'; t - t')$  à  $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$  par une transformée de Fourier en temps, et on utilise l'équation (II.5).

Dans le cas général on utilise une transformation de Fourier en espace et en temps afin de transformer les convolutions du terme de droite en produit de transformée de Fourier.

Il n'est évidemment pas toujours possible de résoudre facilement (II.7), et c'est pour cela que des approximations sont utilisées sur les modèles d'interactions envisagées. De plus, on doit souvent se contenter d'une resommation partielle de la série obtenue par approximation de l'équation (II.7). Le cadre idéal pour traiter approximativement l'équation de Dyson se fait au travers du formalisme de seconde quantification et des diagrammes de Feynman [7, 8, 10].

Dans le cas où l'énergie est conservée, on peut établir une relation entre la matrice densité réduite à une particule  $\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = N \int d^3 \vec{r}_2 \dots \int d^3 \vec{r}_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$

et la fonction de Green à l'aide de

$$\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = -i\hbar \lim_{t' \rightarrow t} G(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \quad (\text{II.8})$$

On notera la densité moyenne comme

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle \quad (\text{II.9})$$

Celle-ci intervient dans le calcul de la valeur moyenne de tout opérateur à un corps

$$\begin{aligned} A &= \sum_i^N a(\vec{r}_i) \\ \langle A \rangle &= \int d^3\vec{r}_1 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[ \sum_i^N a(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &= N \int d^3\vec{r}_1 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) a(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &= N \int d^3\vec{r} a(\vec{r}) \gamma(\vec{r}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

En introduisant (II.9) dans (II.10) on établit que  $\rho(\vec{r}) = \lim_{\vec{r}' \rightarrow \vec{r}} \gamma(\vec{r}, \vec{r}')$  et que

$$\langle A \rangle = N \int d^3\vec{r} a(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

On a besoin de la matrice densité réduite à deux corps pour le calcul de la valeur moyenne d'un opérateur à deux corps, comme  $H$  ou  $U$ . On perd donc de l'information en passant de  $G$  à  $\gamma$ . En effet l'intégration sur la presque totalité des degrés de liberté de la fonction d'onde (ou de  $G$ ) effectuée pour évaluer la matrice densité  $\gamma$  élimine de l'information.

### II.3 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.

#### II.3.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

**Théorème.1** Par définition de la densité et en se restreignant à l'état fondamental, on a  $\psi_0 \mapsto \rho_0$ . Le Théorème de Hohenberg-Kohn (1964) établit que cette relation est bijective dans le cas de l'état fondamental. Autrement dit que la fonction d'onde est une fonctionnelle de la densité  $\Rightarrow \psi_0 = \psi_0[\rho_0]$

#### Corollaire :

1. On peut immédiatement énoncer un premier corollaire. Puisque la fonction d'onde fondamentale est une fonctionnelle de la densité, et que la valeur moyenne d'un opérateur  $O$  est aussi une fonctionnelle de la fonction d'onde, par composition toute valeur moyenne d'un opérateur dans l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité fondamentale.

$$\langle O \rangle_0 = \langle \psi_0 | O | \psi_0 \rangle \equiv \langle \psi[\rho_0] | O | \psi[\rho_0] \rangle = O[\rho_0] \quad (\text{II.12})$$

**Théorème.2** Un second théorème établit simplement l'existence d'un principe variationnel sur l'énergie mais par rapport à la densité. En effet, puisque  $\rho(\vec{r}) \mapsto v(\vec{r})$  est bijective

$$\begin{aligned} E_{v,0} &= E_v[\psi_0] = \langle \psi[\rho_0] | H | \psi[\rho_0] \rangle \\ &\leq \langle \psi[\rho'] | H | \psi[\rho'] \rangle = E_v[\psi'] \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

Ce qui implique

$$E_{v,0} = E_v[\rho_0] \leq E_v[\rho'] \quad (\text{II.14})$$

**Corollaires :**

1. On obtient en moyennant l'Hamiltonien l'expression suivante

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho] = \langle \psi[\rho] | T + U | \psi[\rho] \rangle \quad (\text{II.16})$$

Où  $F_{HK}[\rho]$  est universelle, c'est à dire qu'elle ne dépend pas de  $v$ .

2. La densité de l'état fondamental  $\rho_0$  ne détermine pas seulement la fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi_0$ , mais aussi le potentiel  $v$

$$v(\vec{r}) = v[\rho_0](\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

Ce qui implique clairement que l'énergie du fondamental dépend directement de la densité de l'état fondamental

$$E_{v,0} \equiv E[\rho_0] = \langle \psi[\rho_0] | T + U + V | \psi[\rho_0] \rangle \quad (\text{II.18})$$

### II.3.2 Approximation de Thomas-Fermi : (Modèle du gaz homogène d'électrons)

Cette approximation entre dans la catégorie comme nous le verrons plus loin des approximations de la densité locale (LDA). On modélise le gaz d'électrons par un maillage de cellules dans lesquelles la densité  $\rho$  et le potentiel  $v$  sont considérés comme constants [12,13]. On peut donc évaluer la contribution de chacune des cellules homogènes au gaz inhomogène par simple intégration. [14,15].

On se donne toujours l'énergie de Hartree, c'est à dire l'énergie d'interaction électrostatique.

$$U[\rho] \approx U_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.19})$$

et on écrit donc pour l'énergie cinétique

$$T[\rho] \approx T_{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} t_{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II.20})$$

Où  $t_{\text{hom}}$  est la densité d'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons de densité constante  $[\rho]$ .

Pour un système non interagissant un calcul simple montre que

$$t_{s,\text{hom}}(\rho) = \frac{3\hbar^2(3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}}{10.m_e} \quad (\text{II.21})$$

et donc l'approximation de Thomas-Fermi se résume à

$$E[\rho] \approx E^{TF}[\rho] = T^{LDA}[\rho] + U[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.22})$$

Cette approximation s'avère gravement défailante pour rendre compte de calculs Moléculaires. En effet, elle implique que l'énergie d'un ensemble d'atomes isolés est plus faible que celle de la molécule. Cette d'efficacité provient du fait d'une part qu'on ne tient pas compte des corrélations dans l'énergie de Hartree, mais aussi du fait de l'utilisation de l'approximation de densité locale.

#### II.4 La DFT en tant que théorie effective à un corps :

On va maintenant développer une autre implémentation du théorème de Hohenberg Kohn, celle dite de Kohn-Sham. Celle-ci, très populaire et relativement facile à mettre en oeuvre transforme le problème à N-corps en un problème à un corps dans un potentiel



effectif. Cette approche est à rapprocher des méthodes de la Théorie Quantique des Champs où le physicien aime à transformer un problème à N-corps interagissant en N problèmes à un corps non interagissant et évoluant dans un potentiel effectif.

### II.4.1 Equations de Kohn-Sham :

#### a). Energie d'échange-correlation

La dérivation des équations de Kohn-Sham [16] est particulièrement simple. Dans un premier temps on va tout simplement décomposer l'énergie cinétique en deux contributions  $T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho]$  où  $T_s[\rho]$  est l'énergie cinétique d'un système non interagissant. On peut exprimer  $T_s$  à l'aide d'orbitales à une particule d'un système non interagissant :

$$T_s[\rho] \equiv T_s[\{\psi_i[\rho]\}] = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \int d^3\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

On introduit l'énergie de Hartree dans l'expression de l'énergie totale

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] \\ &= T_s[\{\psi_i[\rho]\}] + T_c[\rho] + (U - U_H)[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] \\ &\equiv T_s[\{\psi_i[\rho]\}] + E_{xc}[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$  est l'énergie dite d'échange-correlation contribution des termes d'échange  $E_x$  du au principe de Pauli, et de corrélation  $E_c$ . Ce dernier inclut donc le terme  $T_c$ . Le terme d'échange peut être écrit explicitement comme

$$E_x[\{\psi_i[\rho]\}] = \frac{-e^2}{2} \sum_{j,k} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}) \psi_k^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.25})$$

Il est à noter que pour obtenir ce terme Le terme de corrélation restant toutefois à modéliser par une fonctionnelle adéquate.

**b). Equations de Kohn-Sham (1965) :**

Ecrivons les équations d'Euler-Lagrange pour l'énergie totale par rapport à la densité

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta U_H}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \\
 &= \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \underbrace{v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})}_{v_s(\vec{r})}
 \end{aligned} \tag{II.26}$$

$$\equiv \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_s(\vec{r}) \tag{II.27}$$

Ce qui est complètement équivalent à l'équation aux dérivées partielles (EDP) suivante

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \tag{II.28}$$

On constate qu'on a affaire à une EDP type Schrödinger pour une particule dans un potentiel effectif, mais la caractéristique principale est que l'on retrouve la selfconsistance du fait que  $v_s$  dépend de la densité et que

$$\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \tag{II.29}$$

Autrement dit la solution dépend de  $v_s$  qui dépend de  $\rho$ .

Il faut noter que les orbitales solutions de cette équation n'ont pas de "réalité" physique, dans le sens qu'elles ne sont pas des fonctions d'ondes mono électroniques ; par contre elles donnent par (II.29) la bonne densité. Cependant, dans de nombreuses situations, comme la présence de quasi-particules fermioniques et en l'absence de corrélations fortes, les énergies de Kohn-Sham sont proches des énergies "réelles" [17].

En effet, en calculant l'énergie comme la valeur moyenne de l'opérateur développé dans (II.24), et en écrivant que :

$$\begin{aligned} V[\rho] &= \int d^3\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) = \int d^3\vec{r} [v_s(\vec{r}) - v_H(\vec{r}) - v_{xc}(\vec{r})]\rho(\vec{r}) \\ &= V_s[\rho] - \int d^3\vec{r} [v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})]\rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

On obtient,

$$E_0 = \sum \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.31})$$

$$= -\int d^3\vec{r} v_{xc}(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

Dans le cas de systèmes faiblement corrélés, les deux derniers termes sont faibles et on peut donc utiliser les énergies de Kohn-Sham.

## II.4.2 Résolution des équations de Kohn-Sham :

L'équation de Kohn-Sham étant un problème aux valeurs propres self-consistant, une linéarisation s'impose en supposant qu'une procédure itérative convergera vers un point fixe. Mais auparavant il est nécessaire de développer les orbitales de Kohn-Sham sur une base puis de résoudre l'équation séculaire. nous présentons ci-dessous les principales familles de bases utilisées en physique et en chimie.

### Bases utilisées en physique

L'expérience tirée du calcul de structure de bande a permis aux physiciens de développer une connaissance pointue des bases les plus pertinentes pour la physique du solide. On peut distinguer grosso modo deux classes de bases suivant qu'elles dépendent ou non de l'énergie.

- Bases indépendantes vis à vis de l'énergie : citons par exemple les bases d'ondes planes, éventuellement orthogonalisées (OPW), de delta de Dirac utilisées lors de

l'approximation tight-binding, ou les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO), . . .

– Bases dépendantes de l'énergie : bases d'ondes planes augmentées (APW), bases dépendantes de l'énergie mais linéarisées par un développement de Taylor (LMTO, LAPW) [18,19].

## II.5 La DFT en pratique :

Hormis le choix d'une base pour ramener la résolution de l'équation de Kohn-Sham à un problème séculaire, une autre approximation est nécessaire. Il s'agit du choix d'une modélisation adaptée pour l'énergie d'échange-corrélation. [20,21]

### II.5.1 Fonctionnelles locales (LDA) :

L'approche la plus simple et immédiate est l'Approximation de Densité Locale (LDA en anglais). Rappelons que dans l'approximation de Thomas-Fermi, l'énergie cinétique par unité de volume est donnée pour un système homogène, c'est à dire à densité constante, par

$$t_{s,\text{hom}}(\rho) = \frac{3\hbar^2(3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}}{10m_e} \quad (\text{II.33})$$

Pour un système inhomogène l'approximation LDA va simplement consister en

$$t_s(\vec{r})^{LDA} \equiv t_s(\vec{r}) \approx t_{s,\text{hom}}(\rho(\vec{r})) = \frac{3\hbar^2(3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\vec{r})}{10.m_e} \quad (\text{II.34})$$

On retrouve l'énergie cinétique par simple intégration

$$T_s^{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} t_s^{LDA}(\vec{r}) = \frac{3\hbar^2(3\pi^2)^{2/3}}{10.m_e} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.35})$$

Il s'avère que cette approximation rend l'énergie cinétique d'un système non interagissant  $T_s$  inférieure à l'énergie cinétique réelle, c'est à dire celle obtenue par la résolution des équations de Kohn-Sham. Cependant, l'approximation LDA va aussi permettre de modéliser l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

Commençons par l'énergie d'échange. On sait que pour un système homogène [20, 22] la densité de l'énergie d'échange est donnée par

$$e_{x,\text{hom}}(\rho) = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} \quad (\text{II.36})$$

Par intégration sur tout l'espace

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}) \quad (\text{II.37})$$

Par contre, il est beaucoup plus délicat d'essayer de répéter la démarche pour approcher l'énergie de corrélation. En effet, l'énergie de corrélation n'est pas du tout connue pour un système quand bien même homogène. C'est un problème à N-corps très ardu et faisant encore l'objet de nombreuses recherches. Plusieurs méthodes issues de la Théorie Quantique des Champs et de la Théorie Statistique des Champs ont fait leur apparition ces dernières années

- Approche par perturbations (RPA) [23,24]
- Approche par Monte-Carlo Quantique pour les liquides d'électrons [25,26,27,28]

### II.5.2 Fonctionnelles semi-locales (GGA) :

Pour tenir compte des variations de densité d'un gaz inhomogène on effectue un développement en gradient en introduisant  $|\nabla\rho(\vec{r})|, |\nabla\rho(\vec{r})|^2, \nabla^2\rho(\vec{r}), \dots$ . Prenons pour exemple la correction de Weizsacker au premier ordre de l'approximation de Thomas-Fermi [20, 22]

$$T_s[\rho] \approx T_s^{LDA}[\rho] + \frac{\hbar^2}{8m_e} \int d^3\vec{r} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.38})$$

De la même manière on obtient pour l'énergie d'échange

$$E_x[\rho] \equiv E_x[\rho]^{GEA} \approx E_x^{LDA}[\rho] - \frac{10.e^2}{432.\pi^3\pi^{1/3}} \int d^3\vec{r} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \quad (\text{II.39})$$

Des expansions du gradient à des ordres supérieurs n'apportent pas en général d'améliorations significatives à l'approximation LDA pour le terme d'échange. Bien au contraire, elles ont pour effet de l'affaiblir. C'est pour cela, qu'une autre voie est possible, qui consiste à utiliser une fonction de la densité et de son gradient pour l'énergie d'échange-corrélation

$$E_{xc}[\rho]^{GGA} = \int d^3\vec{r} e(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (\text{II.40})$$

Cette modélisation est dénommée Approximation du Gradient Généralisé [23, 24,26, 27, 28] (GGA en anglais).

## References

- [1] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999)
- [2] J. A. Pople, Rev. Mod. Phys. **71**, 1267 (1999)
- [3] J. M. Seminario (Ed.), Recent Developments and Applications of Modern DFT (Elsevier, Amsterdam, 1996)
- [4] D. Joulbert (Ed.), Density Functionals : Theory and Applications (Springer Lecture Notes in Physics Vol. **500**, 1998)
- [5] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques (Eds.), A Primer in Density Functional Theory (Springer Lecture Notes in Physics Vol. **620**, 2003)
- [6] N. Argaman and G. Makov, Am. J. Phys. **68**, 69 (2000)
- [7] E. N. Economou, Green's Functions in Quantum Physics (Springer, New York, 1979)
- [8] E. K. U. Gross, E. Runge, O. Heinonen, Many Particle Theory (Adam Hilger, 1992)
- [9] A. Szabo and N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry (McGraw-Hill, New York, 1989)
- [10] R. D. Mattuck, A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem (Dover Publications Inc., second edition)
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [12] N. H. March, Electron Density Theory of Atoms and Molecules (Academic Press, London, 1992)
- [13] N. H. March, Self-consistent fields in atoms (Pergamon Press, Oxford, 1975)
- [14] L. W. Wang and M. P. Teter, Phys. Rev. B **45**, 13196 (1992)
- [15] M. Foley and P. A. Madden, Phys. Rev. B **53**, 10589 (1996)
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- [17] M. L'uders, A. Ernst, W. M. Temmerman, Z. Szotek, and P. J. Durham, J. Phys. Cond. Mat. **13**, 8587 (2001).
- [18] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975)

- [19] O. K. Andersen, O. Jepsen and D. Glötzl in Highlights of Condensed Matter Theory, F. Bassani, F. Funi and M. P. Tosi, eds. (North Holland, Amsterdam, 1985)
- [20] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory (Springer, Berlin, 1990)
- [21] E. K. U. Gross and R. M. Dreizler (Eds.), Density Functional Theory (Plenum, New York, 1995)
- [22] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, Oxford, 1989)
- [23] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972)
- [24] O. Gunnarsson and B. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976)
- [25] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)
- [26] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980)
- [27] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- [28] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1993)



*Chapitre III*  
*la méthode des ondes planes*  
*linéairement augmentées*

## Introduction :

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes  $e^{i(k+G).r}$ .

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite dite, l'énergie de coupure .

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

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2] [3].

Ainsi La méthode LAPW , qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *Muffin tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V ( r ) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m} ( r ) Y_{\ell m} & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\kappa} V_{\kappa} e^{i\kappa r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential* LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

#### III.1. La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [3]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés

comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure.III.1).

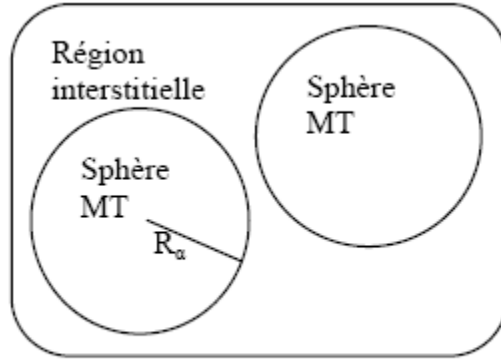


Figure III.1 : Potentiel « Muffin-Tin »

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III.1)}$$

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{\ell m}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell \cdot (\ell + 1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad \text{(III.2)}$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_\ell$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.2) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)r.U_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2r.U_2}{dr^2} \quad (\text{III.3})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_\ell$  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 surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{\ell m}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi.i^\ell}{\Omega^{1/2}U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(|K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(G + G) \quad (\text{III.4})$$

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

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_\ell$ . En conséquence, l'énergie  $E_\ell$  doit être égale à celle de

la bande d'indice G ; Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_\ell(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_\ell$ , la valeur de  $U_\ell(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_\ell(R_\alpha)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### III.2. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_\ell$  sont définies comme dans la méthode APW, équation (III.2) et la fonction  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad (\text{III.5})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

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

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell) \dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (\text{III.7})$$

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

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

Takeda et Kubler [6] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{i1}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{i1}$  proche de  $E_{i2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus

grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [7] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### III.2.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_\ell$ ) :

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

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

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

### III.3. Construction des fonctions radiales :

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

- Les fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

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

### III.3.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_\ell$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_\ell$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{III.8})$$

où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour  $\ell = 0$ .

La condition aux limites  $rU_\ell(r) = 0$  ayant été appliquée, et la dérivée par rapport à l'énergie  $E_\ell$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{III.9})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 \cdot U_\ell^2(r) dr = 1 \quad (\text{III.10})$$

$U_\ell$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (III.9) de la forme

$$h_\ell \dot{U}_\ell - E U_\ell = U_\ell$$

En utilisant la condition de normalisation (III.10), il apparaît immédiatement que la fonction  $U_\ell$  et sa dérivée sont orthogonales :



$$\int_0^{R\alpha} r^2 \cdot U_\ell(r) \cdot \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (\text{III.11})$$

La fonction  $\dot{U}_\ell$  est normalisée :

$$N_1 \equiv \int_0^{R\alpha} r^2 \cdot \dot{U}_\ell^2(r) dr \quad (\text{III.12})$$

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

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III.13})$$

Avec,

$$U'_\ell(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } \dot{U}_\ell(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_\ell(r)$  et  $\dot{U}_\ell(r)$ .

Avec cette normalisation on peut développer  $U_\ell(r)$  sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad (\text{III.14})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_\ell(r)$ , soit  $\|\dot{U}_\ell\|$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $El$ .

En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [4]

quand :  $\|\dot{U}_\ell\| \cdot |E_1 - E| \leq 1$

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

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

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite.

La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, que par Goedeker [8].

### III.3.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT, et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des  $k$ .

La modification relativiste consiste à remplacer (III.9) et (III.10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring [11], Takeda [12], Macdonald et al [13]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac, avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha.p + (\beta - 1)m.c^2 + V(r) \quad (\text{III.15})$$

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

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.16})$$

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

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{III.17})$$

$\Phi$  Est appelée la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma.p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{III.18})$$

$$c(\sigma.p)\Phi = (\varepsilon - V + 2m.c^2)\chi \quad (\text{III.19})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma.p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1}(\sigma.p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III.20})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2} \quad (\text{III.21})$$

Avec

$$p.V = V.p - i\hbar\nabla V \quad (\text{III.22})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma.p) = (\sigma\nabla.p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{III.23})$$

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

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{III.24})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (III.10) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3.c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2.c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}.\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III.25})$$

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

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

$$\psi_{\kappa\infty} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\infty} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III.26})$$

Et les fonctions  $f_{\kappa}$  et  $g_{\kappa}$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c}(V - E)g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa-1}{r}\right)f_{\kappa} \quad (\text{III.27})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa+1)}{r}g_{\kappa} + 2Mc f_{\kappa} \quad (\text{III.28})$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{III.29})$$

$\kappa$ , est le numéro quantique relativiste donné par  $\ell$  et  $j$ ,  $\chi_{\kappa\infty}$  l'opérateur de spin,  $m$  et  $c$ , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (III.27) et (III.28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[ g''_{\kappa} + \frac{2}{r}g'_{\kappa} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}g_{\kappa} \right] - \frac{V'g'_{\kappa}}{4M^4c^2} + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r} \frac{V'g'_{\kappa}}{4M^4c^2} = Eg_{\kappa} \quad (\text{III.30})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k=\ell$  ou  $k=-(\ell+1)$ ) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring[11], Takeda [12], Macdonald et al. [13]) ont aussi élaboré une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{III.31})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (IV.54)

$$f = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mc r}(\kappa+1)g_{\kappa} \quad (\text{III.32})$$

A partir de l'équation (IV.30), en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g_{\kappa}$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_\ell = -\frac{2}{r} + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V-E) \right] g_\ell \quad (\text{III.33})$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice  $k$  par  $\ell$ . Les équations (III.31) et (III.32) forment un système d'équations couplées ; On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (III.26) devient :

$$\psi_{k\infty} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell \chi_{k\infty} \\ -i \left( -\phi'_\ell + \frac{(k+1)}{2Mcr} \right) \sigma_r \chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III.34})$$

Et l'équation (III.34) écrite avec les nombres quantiques  $\ell$  et  $m$  :

$$\psi_{\ell ms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell Y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_\ell + \frac{1}{r} g_\ell \sigma.L \right) Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III.35})$$

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

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III.32) et (III.33)

Louks[14] définit les fonctions suivantes :

$$P_\ell = r g_\ell$$

Et (III.36)

$$Q_\ell = r c \phi'_\ell$$

Alors :

$$P'_1 = 2MQ_1 + \frac{1}{r} P_1 \quad (\text{III.37})$$

$$Q'_\ell = -\frac{1}{r} Q_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] P_\ell \quad (\text{III.38})$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1)+1-(2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III.39})$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \quad (\text{III.40})$$

$$\dot{Q}'_\ell = -\frac{1}{r}\dot{Q}_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[ \frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \quad (\text{III.41})$$

On détermine les composantes  $g_\ell$  et  $f_\ell$  à partir des solutions de  $P_\ell$  et  $Q_\ell$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (III.10) par  $g_\ell^2 + f_\ell^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_\ell$  disparaît et il ne reste plus que la composante  $g_\ell$  et sa dérivée.

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

$$\langle \ell \ m \ s | H | \ell' \ m' \ s' \rangle \quad (\text{III.42})$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell \ m \ s | \ell' \ m' \ s' \rangle = \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m} \delta_{s' s} \left( 4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_\ell - S_\ell \int d^2r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot L Y_{\ell' m'} \chi_{s'} \right) \quad (\text{III.43})$$

$$\text{Avec} \quad N_\ell \equiv \int dr r^2 \left\{ g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_\ell'^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\ell^2 \right] \right\} \quad (\text{III.44})$$

$$\text{Et} \quad S_\ell \equiv \int dr r^2 \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \left( 2g_\ell g_\ell' + \frac{1}{r^2} g_\ell^2 \right) \quad (\text{III.45})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (III.41) et (III.42) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à

symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin bas).

### III.3.3. Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ :

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

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

$$\phi(\mathbf{k}_n) \equiv \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III.46})$$

Avec  $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum [A_{\ell m} U_{\ell}(E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(E_{\ell})] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{III.47})$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde, et  $\mathbf{k}_n$  un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_{\ell}$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_{\ell}$  suivant la valeur du moment angulaire.

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

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_{\alpha}) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum i^{\ell} j_{\ell}(\mathbf{k}_n, R_{\alpha}) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) Y_{\ell m}(R_{\alpha}) \quad (\text{III.48})$$

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

$$A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{-1/2} i^{\ell} \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_{\ell}(\mathbf{k}_n)$$

$$a_{\ell}(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}_{\ell}(d/dr) j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha}) - (d\dot{U}_{\ell}/dr) j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha})}{R_{\alpha}^2 [(dU_{\ell}/dr) \dot{U}_{\ell} - U_{\ell} (d\dot{U}_{\ell}/dr)]}$$

$$B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III.49})$$

$$b_\ell(\mathbf{k}_n) = \frac{(dU_\ell / dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - U_\ell (d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell / dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell / dr)]}$$

Et, compte tenu de l'équation (III.13), l'équation (III.49) devient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell(n)] \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= [U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)] \end{aligned} \quad (\text{III.50})$$

Où  $j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)$  est remplacé par  $i_\ell(n)$  .

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

#### III.4. La solution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans l'équation de *Kohn* et *Sham* contient le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{XC}(\rho)$  et le potentiel du *Coulomb*  $V_C(\rho)$  qui est la somme des potentiels nucléaires.  $V_C(\rho)$  est donné par la résolution de l'équation de Poisson (*en unité atomique,  $e^2 = 1$* ) de la forme :

$$\Delta^2 V_c(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{III-51})$$

L'intégration de cette équation peut être efficace, mais seulement dans une petite région. Cependant, la solution dans l'espace réel n'est pas toujours facile, autant que l'est diagonale dans l'espace réciproque, c'est la raison pour laquelle que l'intégration de cette équation peut être calculée sous la solution triviale :

$$V_c(G) = 4\pi \frac{\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-52})$$

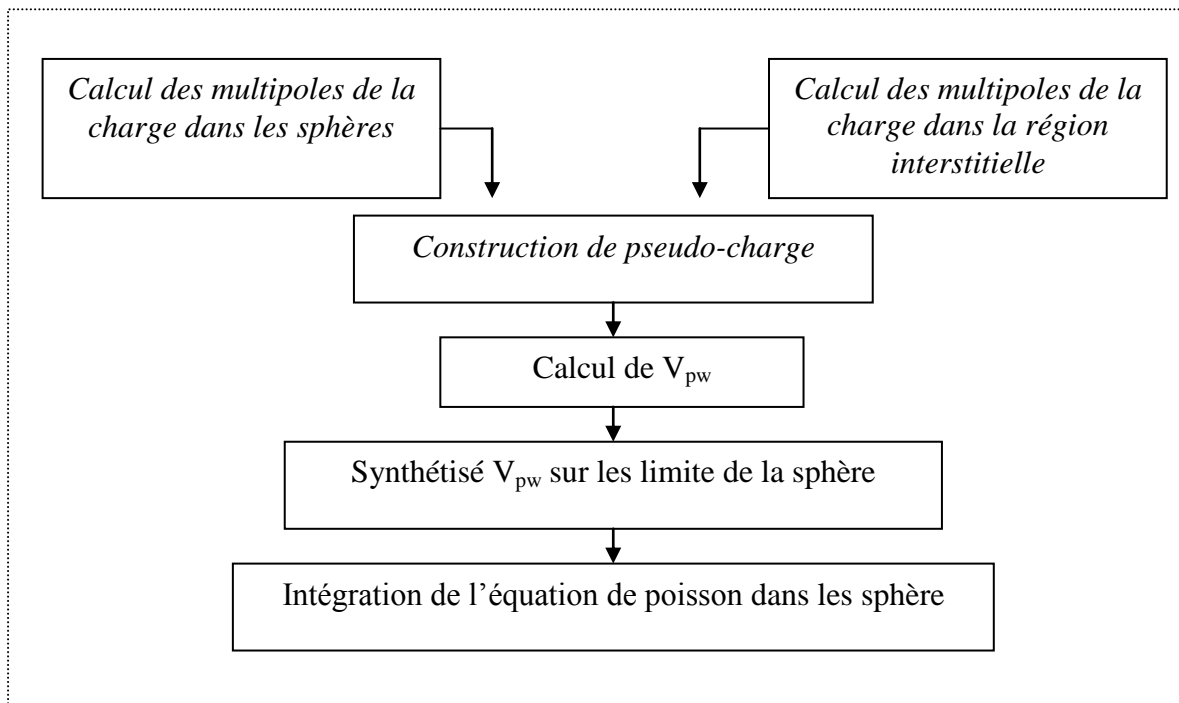


Avec  $G$  : est le vecteur du réseau réciproque.

Malheureusement, dans la méthode *LAPW*,  $\rho(r)$  contient la densité de cœur qui varie rapidement, alors, le développement de *Fourier* pour  $\rho(G)$  ne converge pas. Cependant, un comportement à courte portée de la densité dans le cœur atomique complique la formulation dans l'espace réciproque, ainsi que le comportement du potentiel de *Coulomb* qui complique l'approche dans l'espace réel. Hamon (1979) [15] et Weinert (1981) [16] ont développés la méthode hybride, qui est utilisée pour surmonter ces problèmes. nous montrons sur la figure (III.3) le schéma de la méthode de résolution.

Cette méthode est basée sur trois observations :

- 1/- La densité de charge interstitielle est lisse et le composant qui varie rapidement est confiné dans la sphère.
- 2/- Le potentiel de Coulomb à l'extérieur de la sphère dépend de la charge interstitielle et les multiples de la charge à l'intérieur de la sphère.
- 3/- Les ondes planes sont une description bien complète de la densité de charge interstitielle, autant que la transformation de Fourier de chaque fonctions confinée dans la sphère peut être ajoutée.



**Figure III-2 :** La solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.

La procédure illustrée dans la figure (III-3) est connue sous le nom de la méthode *pseudo-charge*. Les multipôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression :

$$q_{lm} = \sum_{\nu} C_{\nu,m} \int_0^{R_{\alpha}} r^{l+2} \rho_{\nu}(r) \delta_{l,l_{\nu}} dr \quad (\text{III-53})$$

Avec  $\rho_{\nu}(r)$  est l'harmonique du réseau,  $r$  est la coordonnée radiale, et  $r_{\alpha}$  est la position de la sphère de rayon  $R_{\alpha}$ . Les multipôles  $q^{pw}$  sont calculés à partir de l'expansion en fonction de *Bessel*.

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_{\alpha}} \sum_l i^l j_l(G|r-r_{\alpha}|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_{\alpha}) \quad (\text{III-54})$$

L'intégrale exigée est :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} R^{l+3} j_l(G.R) & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{R,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-55})$$

La pseudo-charge ainsi construite est égale à la charge originale dans la région interstitielle, mais a les mêmes multipôles à l'intérieur de chaque sphère, toute comme la vraie densité de charge sphérique ;Ceci est réalisé par l'ajout des fonctions d'ondes lisses qui s'annulent à l'extérieur de la sphère et qui ont des multipôles égales à la différence entre les multipôles de charge sphérique et ceux des ondes planes originales. Le choix de ces fonctions est arbitraire, et consiste à utiliser une forme polynomiale.

$$\tilde{\rho}_{\alpha}(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_{\alpha}^{l+3}} \left(\frac{r}{R_{\alpha}}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_{\alpha}^2}\right)^N Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{III-56})$$

Où  $r$  est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a  $(N-1)$  dérivées continues. En utilisant l'expansion de la fonction de *Bessel* (III-54), les moments multipôles  $\tilde{q}_{lm}$  s'écrivent sous la forme :

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l + \frac{3}{2})\Gamma(N + 1)}{2\Gamma(l + N + \frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l + 1)!!}{(2l + 2N + 3)!!} \quad (\text{III-57})$$

En 1982, *Weinert* [16] a montré que la convergence de la transformée de Fourier dépend de  $N$ , et comme valeur pratique, on prend :  $N \approx \frac{1}{2}R_\alpha G_{\max}$ , avec  $G_{\max}$  est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle. Après l'ajout de la transformée de Fourier (III-57) aux coefficients d'onde plane interstitiel, le potentiel de Coulomb,  $V_{pw}$ , peut être calculé directement en utilisant l'équation (III-53). Le problème qui se pose, c'est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec une vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct sur les surfaces des sphères, les conditions aux limites sont connues, et il est convenable d'intégrer dans l'espace réel. La procédure consiste à utiliser l'équation (III-55) pour déterminer le potentiel  $V_{pw}$  aux bords des limites des sphères dans l'expansion des harmoniques du réseau. Ceci peut être fait avec une très grande efficacité, parce que les  $k_v$  sont orthonormaux, ainsi que :

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pw}(\hat{r}) \quad (\text{III-58})$$

Alors :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-59})$$

$\ell$  correspond à  $k_v$ . L'approche de la fonction de *Green* standard est utilisée dans l'espace réel pour calculer le potentiel sphérique :

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad (\text{III-60})$$

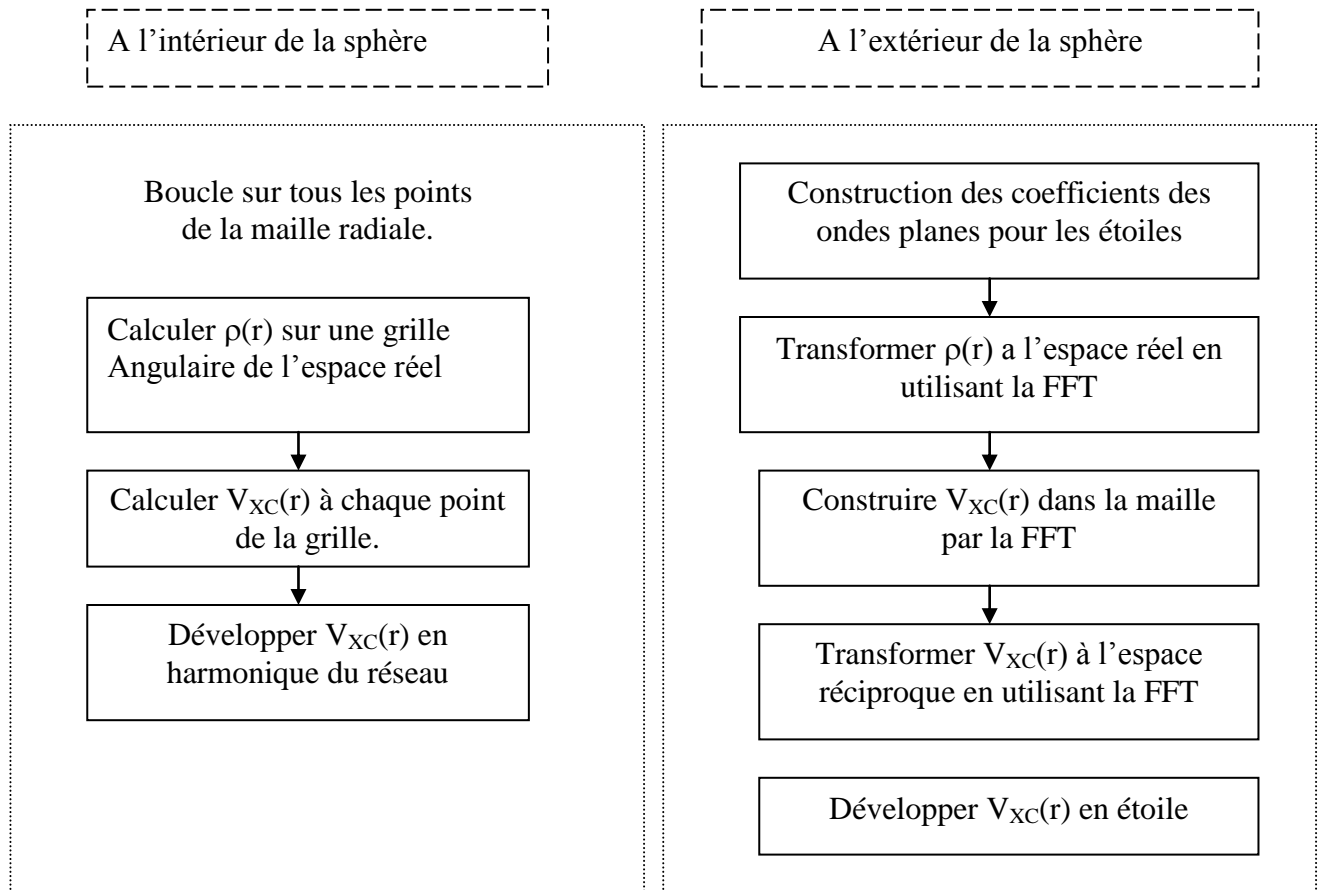
Où  $R$  dénote le rayon de la sphère,  $\rho_v(r)$  est la partie radiale de l'expansion des harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour  $\ell = 0$ , la charge du noyau est incluse dans  $\rho_0$ . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

### III.5. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation [17-18] peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale (*LDA*) [19-20] et l'approximation de gradient généralisé (*GGA*) [21-22]. Ce potentiel qui est différent du potentiel de Coulomb est calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{XC}(r)$ . Et en le transformant par la suite dans la représentation *LAPW* (la procédure est illustrée dans la figure (III-4)). Dans le cas des matériaux magnétique, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up↑) et de spin bas (down↓) à l'espace réel, en calculant les deux composantes de  $V_{XC}(r)$ , et en les transformant par la suite à la représentation *LAPW*.

La figure (III.-4) représente La procédure de construction du potentiel d'échange et de corrélation.

La représentation de l'espace réel de la charge interstitielle est obtenue directement par la transformée de Fourier rapide [23] (en utilisant la méthode de la transformée de Fourier rapide *FFT*). Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque points de la maille (inclus même ce qui trouve à l'intérieur de la sphère, pour éviter les oscillations de Gibbs entre les points de la maille). La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer  $V_{XC}(r)$  de l'espace réel à la représentation d'onde plane.



**Figure III-3 :** La construction du potentiel d'échange et de corrélation.

Un schémas très similaire est utilisé à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de  $\rho$ . Puisque la variation radiale se trouve déjà sur la grille de l'espace réel, on n'aura besoin d'aucune transformation pour ces coordonnées, et le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale.

### III.6. LA STRUCTURE DU PROGRAMME :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [24] qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs ; P. Blaha, K. Schawrz, et P. Sorantin.

**III.6.1. LA METHODE DE LA SOLUTION :**

Les orbitales de *Kohn* et *Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentés qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. *inclus même la base de la matrice de chevauchement*) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (*le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire*). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point-k de la zone de *Brillouin*. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipôles, *Fourier*, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de *Poisson*. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur, et approximativement pour les états de valence (*correction scalaire relativiste*).

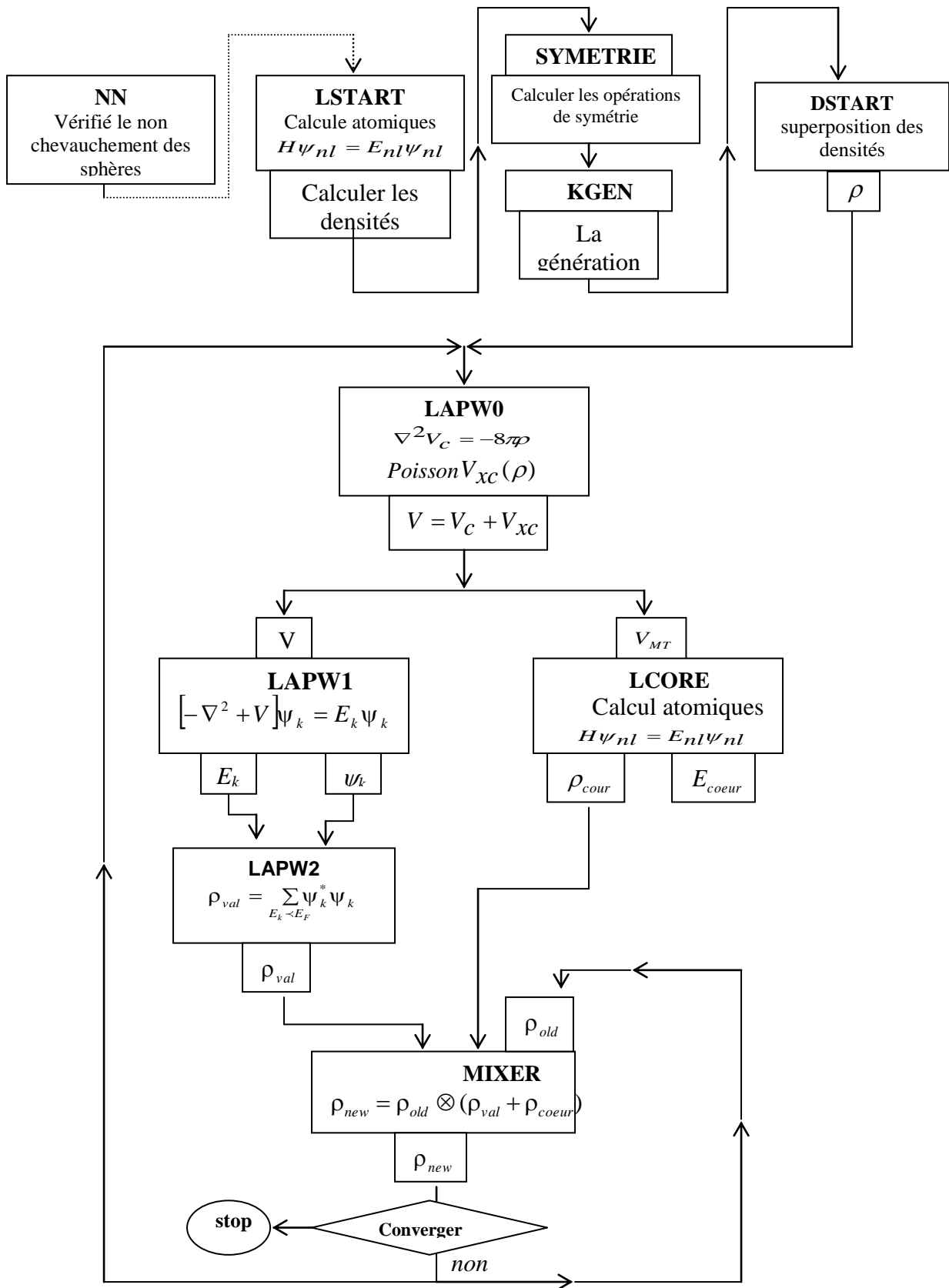


Figure III-4 : Organigramme du code Wien2k

## Références

- [1]: O. K. Andersen, Solid State Commun. 13 (1973) 133; Phys.Rev B**12** (1975) 3060.
- [2]: Slater, J.C. (1937). Phys. Rev **51**, 846.
- [3]: Slater, J. C. (1964). Avances in quantum Chemistry 1, 35
- [4]: O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [5]: D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [6]: T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [7]: D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [8]: S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [9]: D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [10]: F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [11]: J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B**18**, 2701 (1978).
- [12]: T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [13]: A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [14]: T.L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [15]: Hamann, D. R., Schluter, M. and Chiang, C. (1979). Phys. Rev. Lett **43**, 1494
- [16]: Weinert, M. (1981) J. Math, Phys. **22**, 2433
- [17]: O. Jepsen, O. K. Andersen, and A. R. Mackintosh, Phys. Rev. B**12**,(1957) 3083
- [18]: F. W. Averill, Phys. Rev. B4, 3315 (1971) ; T. M. Hattox, J. B. Conklin, Jr., J. C. Slater, and S. B. Trickey, J. Phys. Chem. Solids 34, 1927 (1973).
- [19]: G. Ortiz. Phys. Rev. B**45**, 11328 (1992)
- [20] : C. Bower, G. Sugiyama., and B. J. Alder, Phys. Rev. B**50**, 14838 (1994) ; S. Morocri, D. M. Ceperley, and G. S. Senatore, Phys. Rev. Lett **75**, 689 (1995)
- [21]: J. P. Perdew, J. A. Chevary. S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson ; D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B**46**, 6671 (1992) ; 48, 4978 (E) (1993).
- [22]: D. C. Langreth and M. J. Mechl, Phys. Rev. B**28**, 1809 (1983) ; A. D. Becke, Phys. Rev. A38, 3098 (1988)
- [23]: Koelling, D.D. and Arbmon, G. O (1975) J. Phys. F**5**, 2041.



[24] : P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, *A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria, 1999.

*Chapitre IV*  
*Résultats & discussions*

## IV. résultats et discussions :

### IV.1 étude des Propriétés structurales et électroniques des phases MAX $\text{Cr}_{n+1}\text{GeC}_n$ (avec $n= 1, 2, 3$ et $4$ )

#### IV.1.1 Les détails de calcul :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2], utilisant le code Wien2K [3]. Ce code permet de calculer la structure de bande électronique, la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais et la symétrie de groupe spatial donnés. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA). [4]

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères atomiques, avec un cutoff  $l_{max} = 10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un cutoff de  $RMT \times k_{max}$  égale à 7 (où  $RMT$  est le rayon moyen des sphères muffintin).

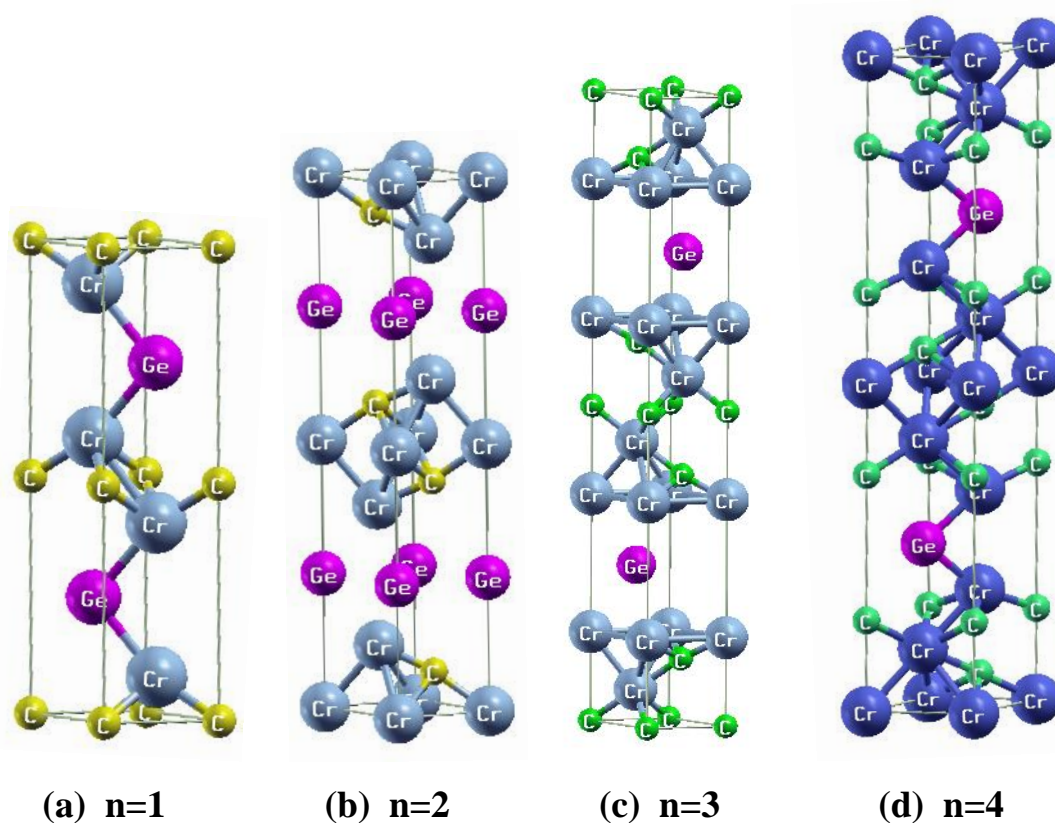
Les configurations électroniques pour Cr, Ge, et C sont Cr :  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ , Ge:  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ , C:  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ . Nous avons adopté les valeurs de 1.8, 1.9, et 1.5 Bohr pour chrome, Germanium et carbone respectivement comme des rayons muffintin,  $RMT$ .

L'intégration  $k$  sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [5]. La convergence est achevée en utilisant 144 points spéciaux (équivalent de 2000 k-points de la zone de Brillouin) pour les quatre composés  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$ ,  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$  et  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$ .

Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite que chaque calcul self-consistent converge, donc le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge pour moins de 1 mRyd ; en moyenne, un total de 8 itérations est nécessaire pour atteindre la convergence.

$\text{Cr}_{n+1}\text{GeC}_n$  (avec  $n= 1, 2, 3$  et  $4$ ) comme la plupart des phases MAX sont de stœchiométrie  $M_{n+1}AX_n$  avec le groupe spatial  $P63/mmc$ , ils se cristallisent dans la structure  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  [6], les positions des atomes dans la maille élémentaire sont les suivant : C (0, 0, 0), Ge (1/3, 2/3, 3/4) et Cr (1/3, 2/3,  $z$ ) pour  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ . C (1/3, 2/3,  $z_2$ ), Ge (0, 0, 1/4), Cr [(0, 0, 0), (2/3, 1/3,  $z_1$ )] pour  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$ . C [(0, 0, 0), (2/3, 1/3,  $z_3$ )], Ge (1/3, 2/3, 1/4), Cr [(1/3, 2/3,  $z_1$ ), (0, 0,  $z_2$ )] pour  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$ . C [(1/3, 2/3,  $z_3$ ), (0, 0,  $z_4$ )], Ge (2/3, 1/3, 1/4), Cr [(0, 0, 0), (2/3, 1/3,  $z_1$ ), (1/3, 2/3,  $z_2$ )] pour  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$  où  $z$  est le paramètre interne libre.

La représentation schématique des ces structures sont illustrés dans la **Fig. IV.1** :



**Fig. IV.1.** Les quatre structures du  $\text{Cr}_{n+1}\text{GeC}_n$  (avec  $n= 1, 2, 3$  et  $4$ )

### IV.1.2. Propriétés structurales :

Les paramètres du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , Sont calculés en ajustant  $E_{\text{tôt}}$  (a) par l'équation d'état de Murnaghan [7] donnée par la formule suivante :

$$E(v) = \frac{BV}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] + \text{cost} \quad \text{IV-1}$$

$V_0$  est le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la fonction de la courbe  $E_{\text{tôt}}$  (a), par l'équation :

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

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

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

Et la dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad \text{IV-4}$$

Nous avons d'abord choisi des paramètres de mailles aléatoires et des paramètres internes pour commencer nos calculs parce qu'il n'y a aucune indication au sujet de ces derniers. Nous avons donc exécuté des optimisations structurales détaillées en réduisant au minimum toute l'énergie.

Les calculs des propriétés structurales ont été effectués en utilisant la GGA. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour différentes structures ( $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$ ,  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$  et  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$ ) est représentée sur les figures (IV.2, IV.3, IV.4, IV.5).

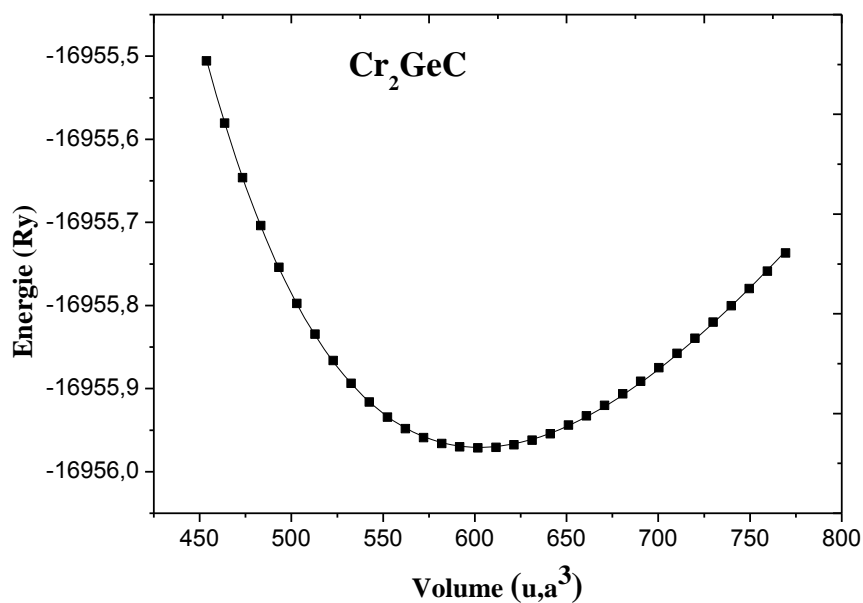


Fig. IV.2. La variation de l'énergie totale du  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  en fonction du volume

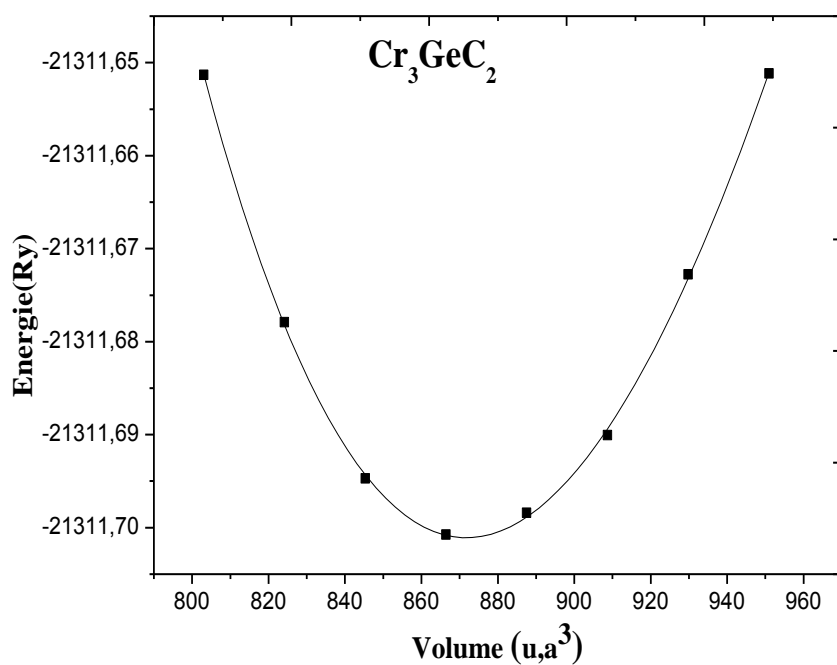


Fig. IV.3. La variation de l'énergie totale du  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$  en fonction du volume

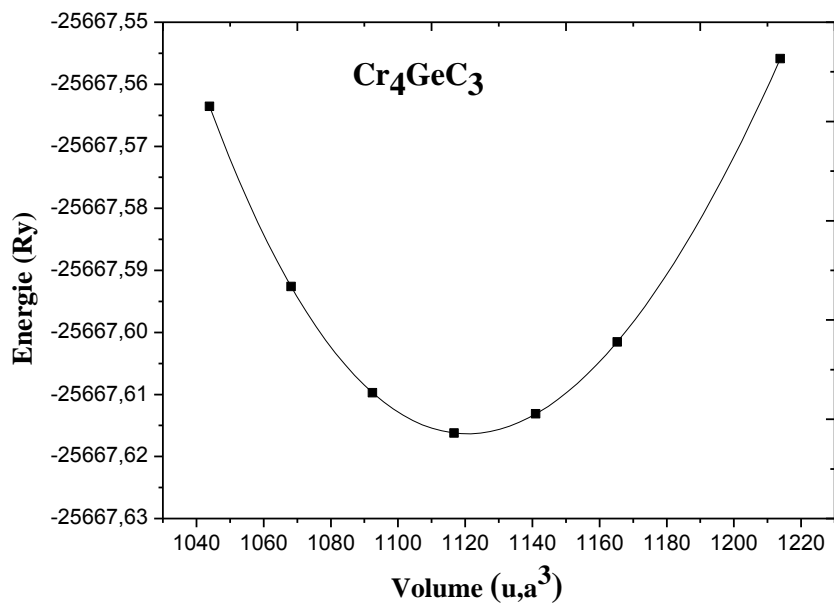


Fig. IV.4. La variation de l'énergie totale du Cr<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> en fonction du volume

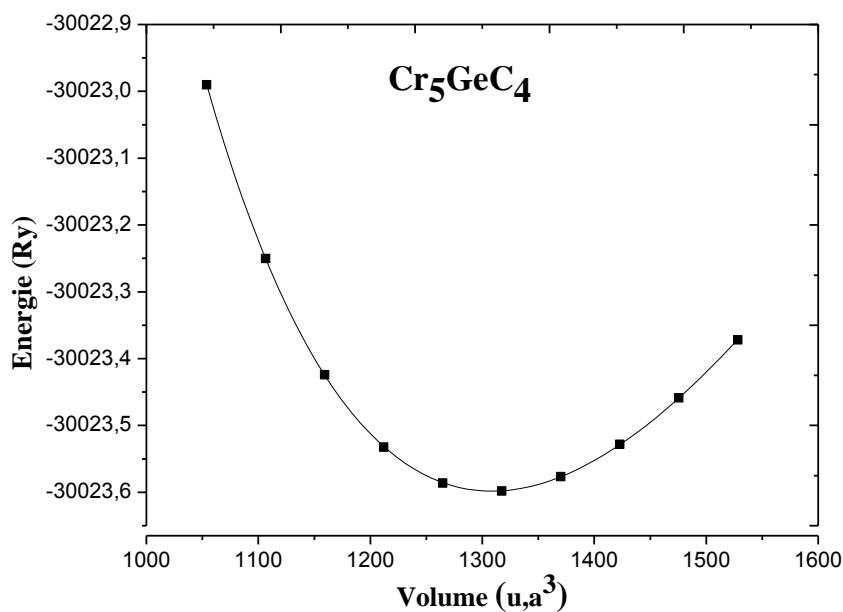


Fig. IV.5. La variation de l'énergie totale du Cr<sub>5</sub>GeC<sub>4</sub> en fonction du volume

Nos résultats des constantes de réseau calculées  $a$  et  $c$ , modules de compressibilités et leurs dérivées, et les paramètres internes libres optimisés avec la GGA sont rapportés dans le tableau (IV.1) pour Cr<sub>2</sub>GeC, Cr<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>, Cr<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> et Cr<sub>5</sub>GeC<sub>4</sub>. On peut constater que les valeurs obtenues sont en bon accord raisonnable

avec les données expérimentales disponibles [8]. Pour  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  et pour les autres phases  $\text{Cr}_{n+1}\text{GeC}_n$  (avec  $n = (2, 3 \text{ et } 4)$ ) aucun résultat disponible trouvé par comparaisons.

Pour la détermination des propriétés d'équilibre nous utilisons l'équation d'état de Murnaghan [7]. On a obtenu un module de compressibilité B de 229.862 GPa pour  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ , 235.865 GPa pour  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$ , 261.434 GPa pour  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$  et 238.115 GPa pour  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$  comparable à ceux des phases M2AX [9,10] contenant le Ti et d'autres éléments de la même colonne dans le tableau périodique.

### IV.1.3. l'énergie de formation et de cohésion

Les énergies de formation et cohésions des phases max  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$ ,  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$  et  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$  à base de carbone sont calculé à partir des équations (IV.5 et IV.6) et nous donnons dans le tableau IV.1.

$$E_f(\text{Cr}_2\text{GeC}) = [(\text{Cr}_2\text{GeC}) - 4E(\text{Cr}) - E(\text{Ge}) - E(\text{C})]/8 \quad (\text{IV.5})$$

Avec la prise en compte que le Cr se cristallise dans la structure CC de groupe d'espace (Im-3m), l'atome non métallique C en structure hexagonale dont le groupe d'espace est (P 63 /mmc) enfin le Ge dans la structure CFC avec un groupe d'espace (Fd3m). sur la base des énergies de formation que nous avons calculés, nous pouvons prédire la formation de ces phases expérimentalement.

Les energies de cohésion des ces phases max ont aussi été calculées par l'équation :

$$E_{coh}(\text{Cr}_2\text{GeC}) = [(\text{Cr}_2\text{GeC}) - 4E(\text{Cr}) - E(\text{Ge}) - E(\text{C})]/8 \quad (\text{IV.6})$$

Avec  $E_{tot}(\text{Cr}_{n+1}\text{GeC}_n)$  et l'énergie de système à l'équilibre et les énergies des atomes (Cr, Ge, C) sont des énergies des atomes constituant isolés.

Les deux énergies : formation et cohésions sont comparables a d'autre résultats trouvés pour différent composé  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ . [15]



**Tableau IV.1.** Les paramètres structuraux,  $V_0$  ( $\text{Å}^3$ ), paramètres de réseau  $a$  ( $\text{Å}$ ) et  $c$  ( $\text{Å}$ ), bulk modulus  $B_0$  (GPa) et sa dérivé  $B'$ , Les paramètres internes, l'énergie de formation et cohésion pour les différentes phases  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$ ,  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$  et  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$

Phase	$a$ ( $\text{Å}$ )	$c$ ( $\text{Å}$ )	$z$ ( $\text{Å}$ )	$V_0$ ( $\text{Å}^3$ )	$B$ (GPa)	$B'$	$E_f$ (eV)	$E_{coh}$ (eV)
$\text{Cr}_2\text{GeC}$	2.928	12.039	0.0872	89.42	229.862	4.12	-0.394	-6.245
	$2.95 \pm 0.006^a$	$12.086 \pm 0.008^a$	$0.0874^b$	$91.1 \pm 0.8^a$	$182 \pm 2^a$	4.26 <sup>c</sup>		
	$2.958^b$	$12.249^b$	$0.0874^c$	$92.817 \pm 0.1^b$	$169 \pm 3^b$			
	$2.902^c$	$11.8261^c$	$0.084^d$	$86.2515^c$	$214^c$			
	$2.939^d$	$12.049^d$						
$\text{Cr}_3\text{GeC}_2$	2.971	16.966	0.118 0.071	129.758	235.865	3.954	-0.066	-6.237
$\text{Cr}_4\text{GeC}_3$	2.887	23.101	0.052 0.140 0.104	166.838	261.434	4.082	-0.058	-6.390
$\text{Cr}_5\text{GeC}_4$	3.208	21.85	0.090 0.173 0.045 0.139	194.793	238.115	4.526	-0.099	-6.528

<sup>a</sup>ref. [11]

<sup>b</sup>ref. [12]

<sup>c</sup>ref. [13]

<sup>d</sup>ref. [14]

#### IV.1.4. Propriétés électroniques :

##### IV.1.4.1. La Structure de bande :

Nous avons calculé les structures de bandes électroniques des phases max  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$ ,  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$  et  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$  pour le spin up et spin down à leurs constantes de réseau d'équilibre en différents points de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

Les structures des bandes montrent des dispositifs fortement anisotropes avec moins de dispersion d'énergie le long de l'axe  $c$  (voir les figures **IV.6. IV.7. IV.8. IV.9.**).

Les bandes de valence et de conduction recouvrent considérablement et il n'y a aucun gap de bande au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métallicité de ces matériaux. En conséquence, la conductivité électrique est anisotrope pour ces matériaux, c.-à-d., la conductivité électrique le long de l'axe  $c$  est beaucoup inférieure à celle dans les plans basaux. Les figures (**IV.6.7.8.9**) Pour  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$ ,  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$

et  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$  [up, dn] montrent les états de plus basses énergies d'environ -14 eV au dessous de Niveau de Fermi, proviennent des états C 2s, ces états sont séparés de la partie supérieure de la bande de valence. La partie supérieure de la bande de valence consiste principalement aux états Cr 3d, C 2p, et Ge 4p. Les états justes au niveau de fermi sont Cr 3d donnant lieu à des propriétés magnétiques de ces composés. Ces états sont séparés de la partie supérieure de la bande de valence.

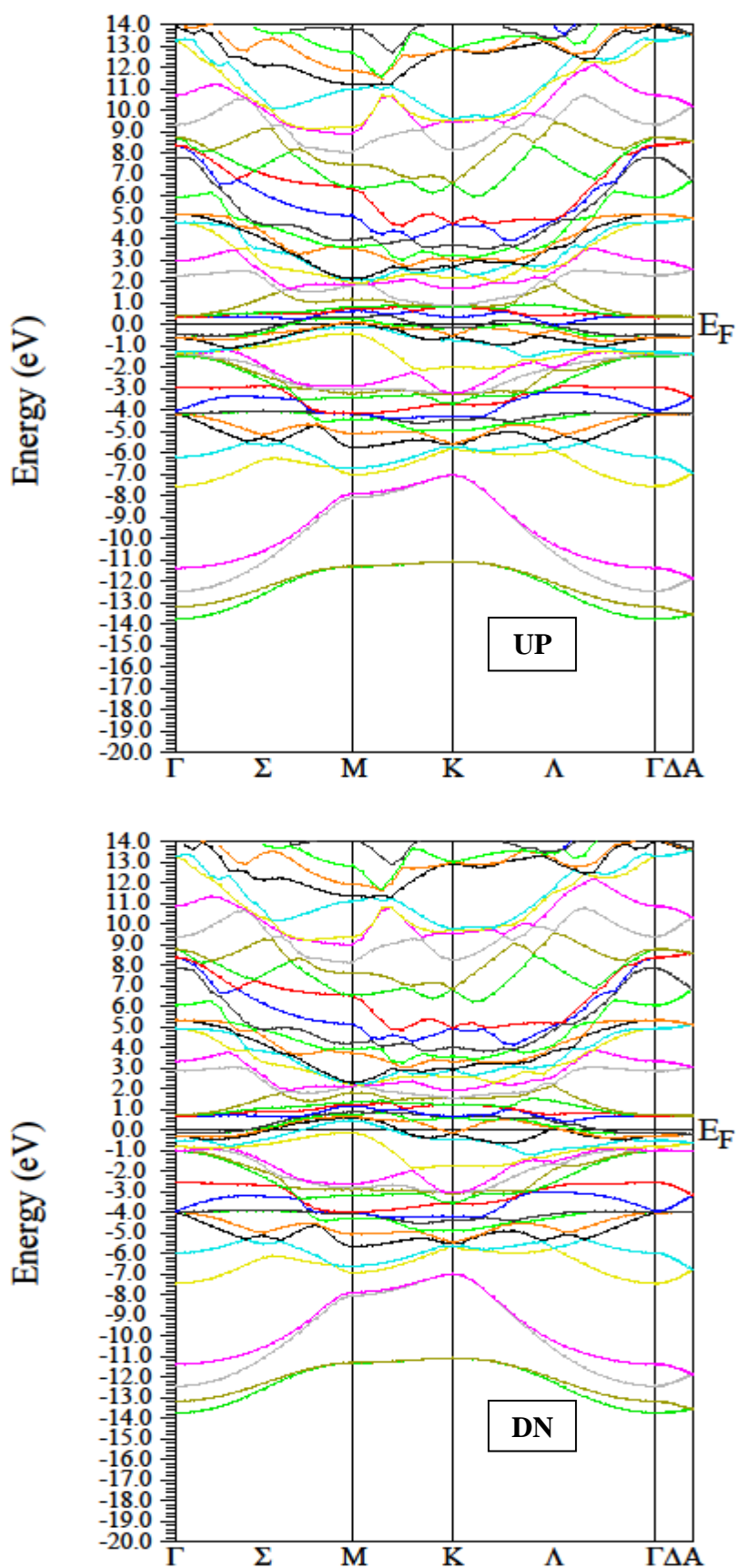


Fig. IV.6. structure de bande électronique de Cr<sub>2</sub>GeC [up,dn]

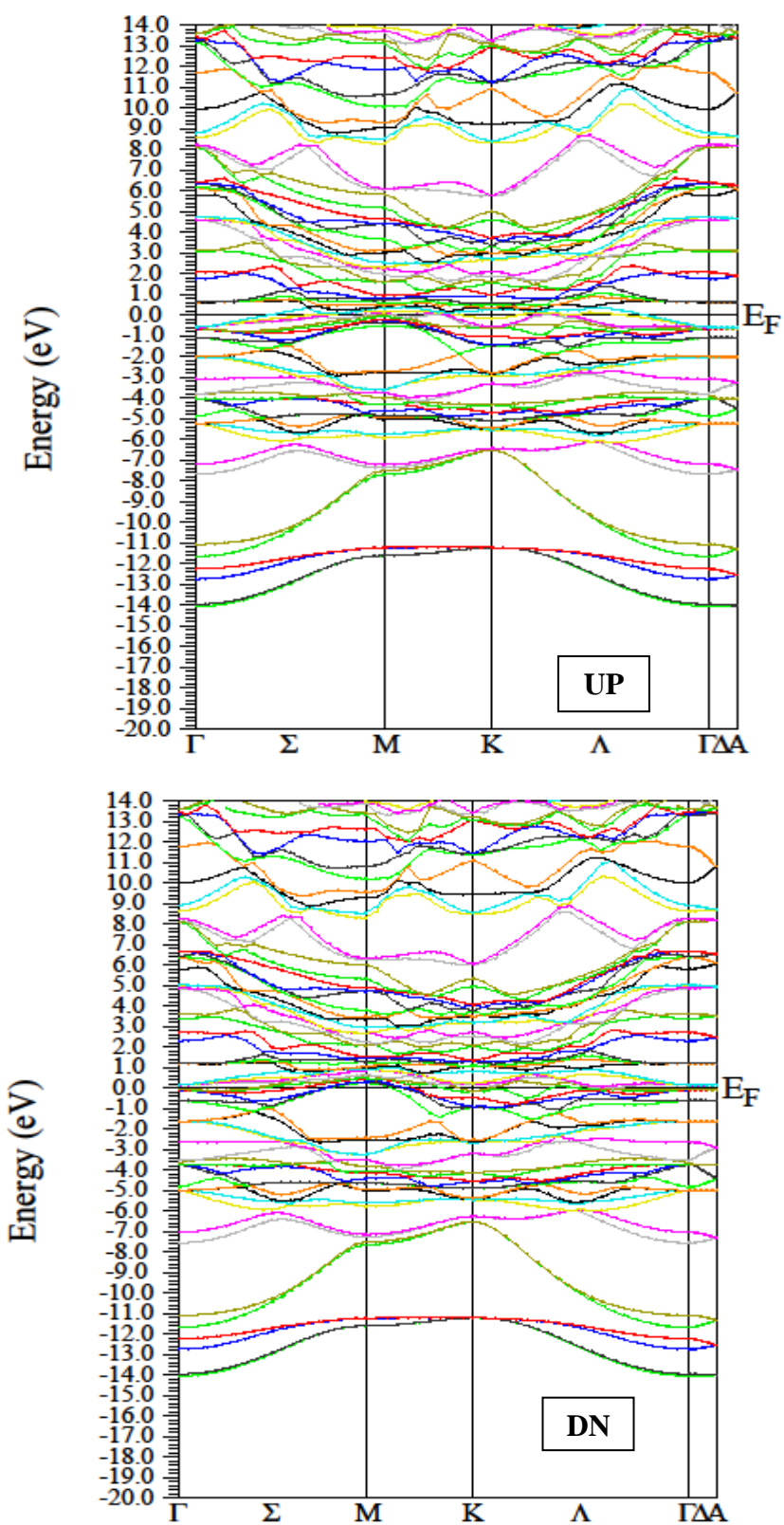


Fig. IV.7. Structure de bande électronique de  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$  [up, dn]

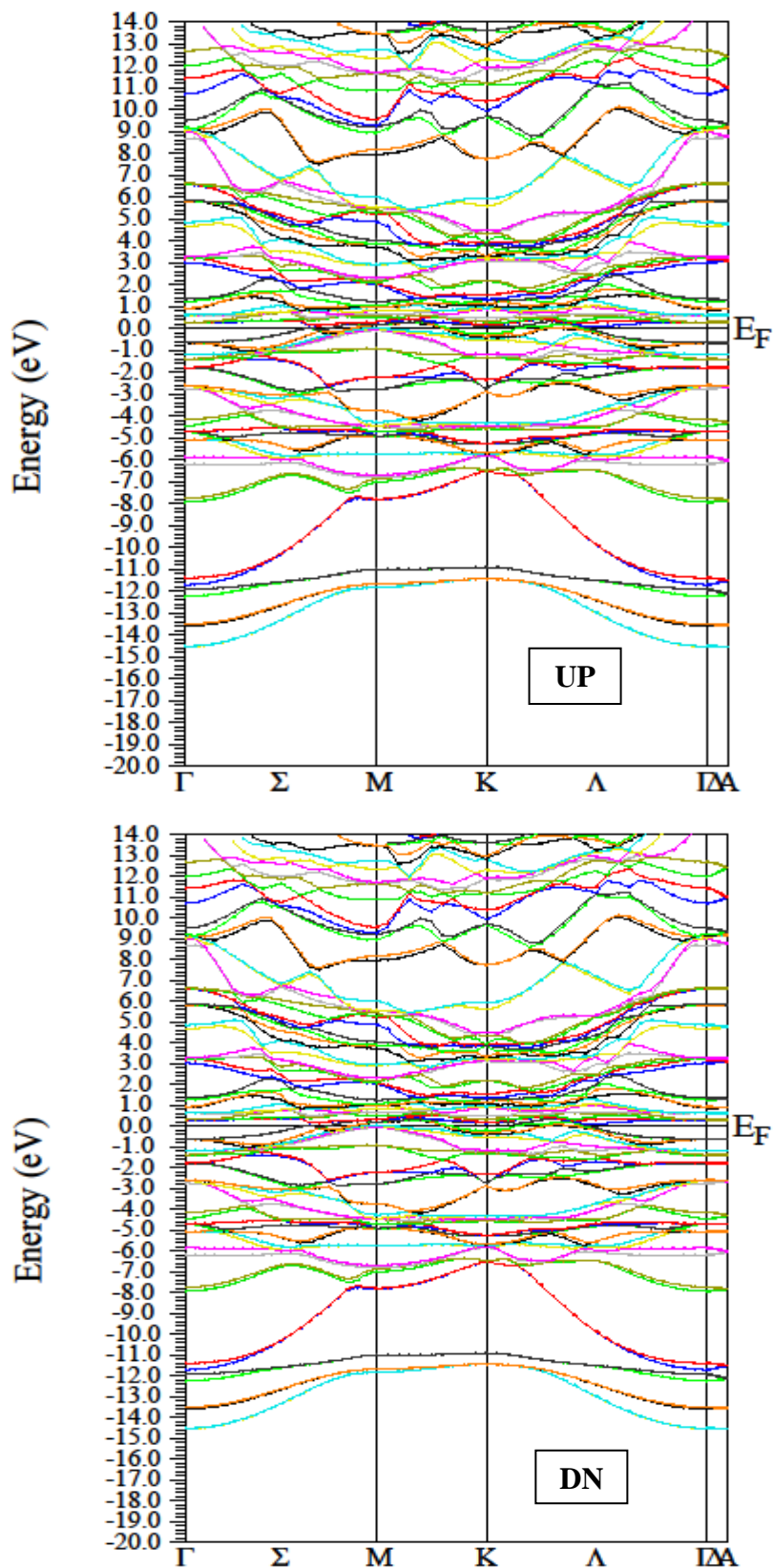


Fig. IV.8. Structure de bande électronique de  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$  [up, dn]

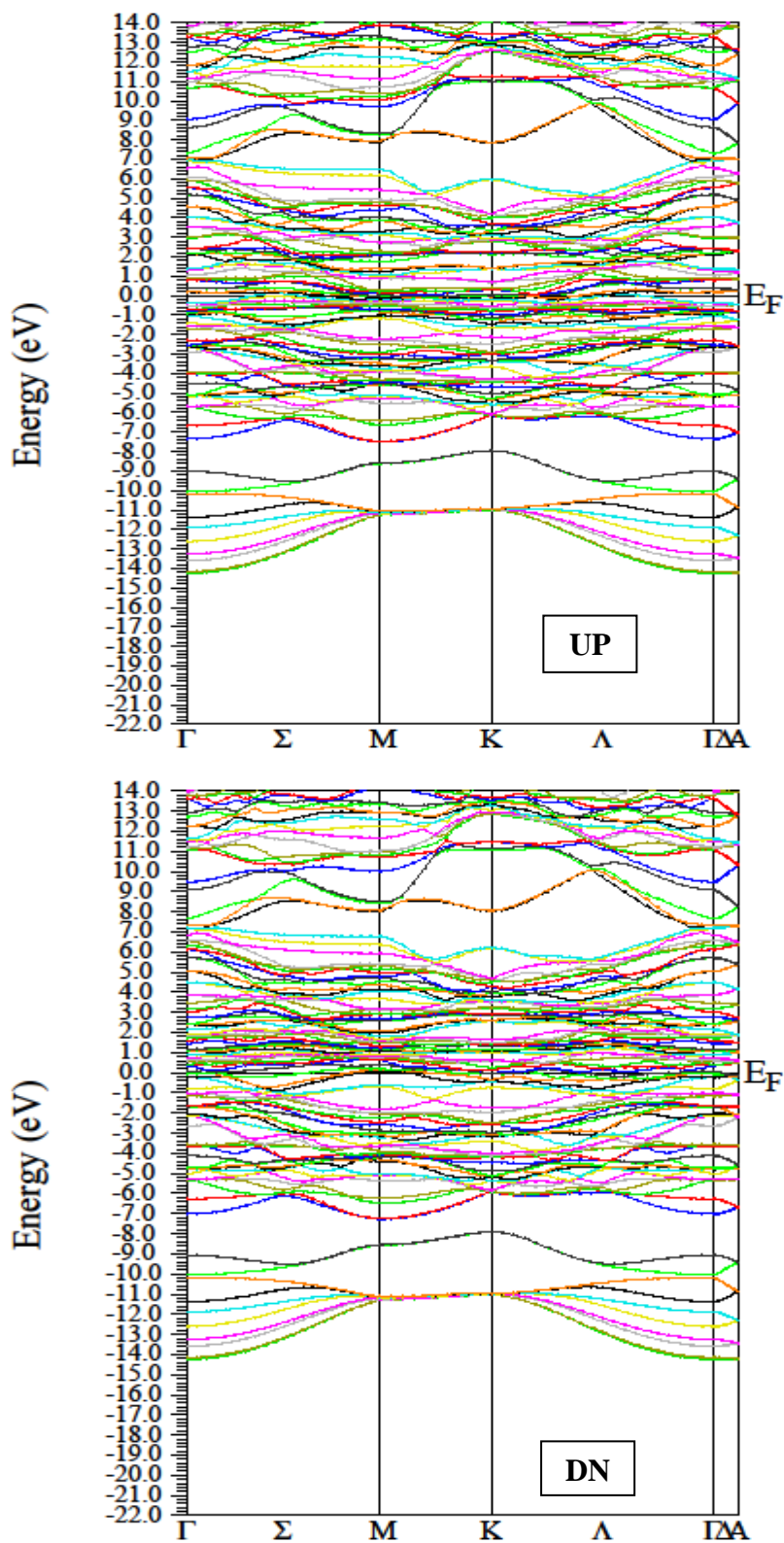


Fig. IV.9. Structure de bande électronique de  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$  [up, dn]

#### IV.1.4.2. La densité d'états électronique :

Les densités d'états totales et partielles (DOS) pour  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$ ,  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$  et  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$  obtenues par l'approximation GGA, sont données par les figures **IV.10.11**. On voit qu'il n'y a aucun gap de bande pour les quatre structures ce qui atteste du caractère métallique pour ces composés puisque la densité d'états (DOS) a une grande valeur finie au niveau de Fermi.

Les densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) sont tracées dans une gamme d'énergie de -14 à 10 eV. La bande de valence peut être divisés en deux groupes séparés par un espace d'environ 3eV :

- 1- La plus basse bande allant de -14 à -10 eV est composé des états s de l'atome C
- 2- La bande la plus élevée allant de -7 à -1eV est dominée par l'hybridation des états C-2p, Ge-3p, Cr-3d.

Au niveau de Fermi il y a seulement les états d de l'atome Cr.

Généralement, on remarque que le carbone ne contribue pas de manière significative au DOS au niveau de Fermi et donc n'est pas impliqué dans les propriétés de conduction. Nous notons que les électrons *d* du Cr contribuent principalement au DOS au niveau de Fermi et devraient être impliqués dans les propriétés de conduction bien que les électrons *d* soient généralement considérés en tant que conducteurs de basse efficacité. Les électrons de Ge ne contribuent pas de manière significative au niveau de Fermi en raison d'un effet d'excavation résultant de la présence des états du chrome *d*.

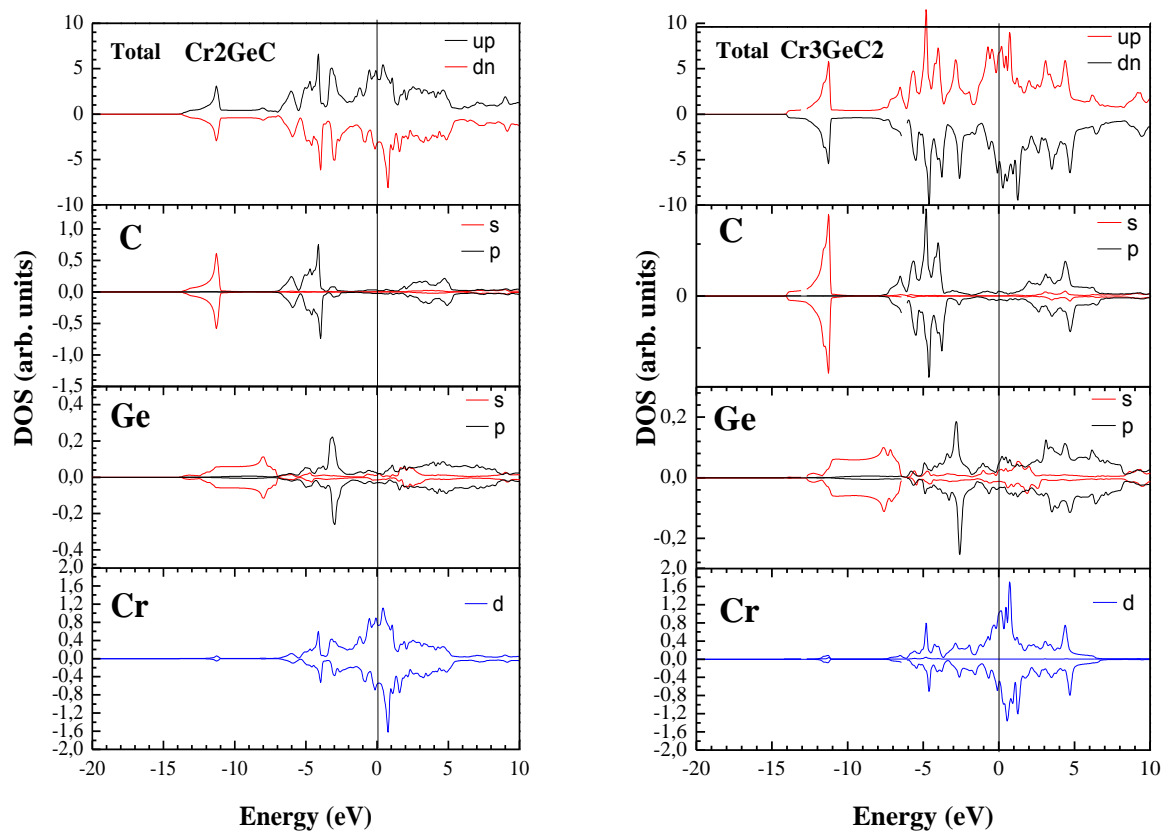


Fig. IV.10. Densité d'état total et partielles des composés  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{GeC}_2$



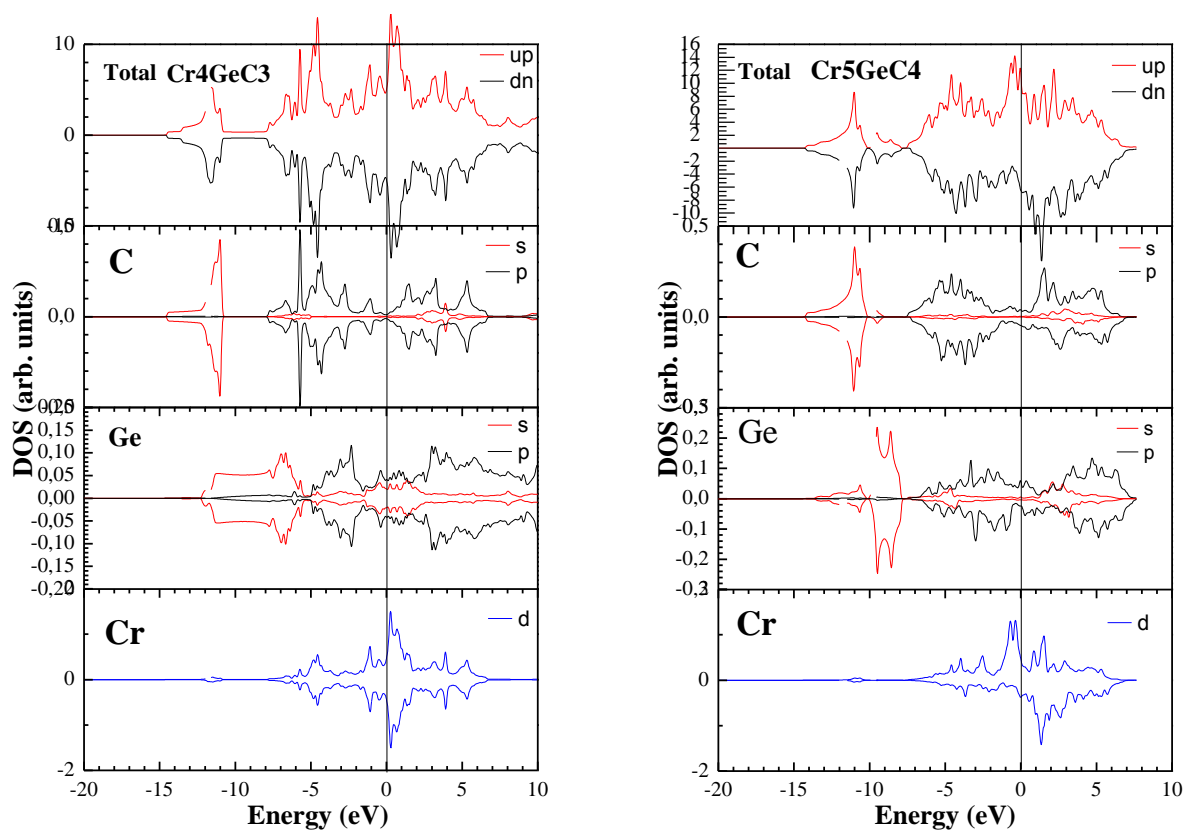
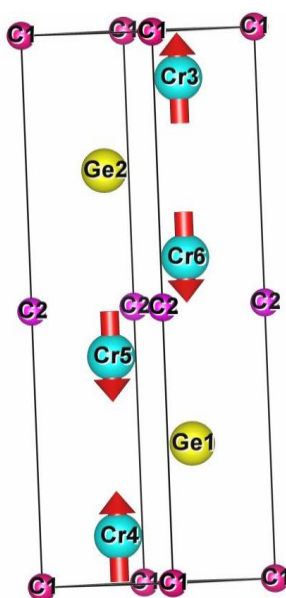


Fig. IV.11. Densité d'état total et partielles des composés  $\text{Cr}_4\text{GeC}_3$ ,  $\text{Cr}_5\text{GeC}_4$

## IV.2. Etudes des propriétés électroniques et magnétiques du Cr<sub>2</sub>GeC (n=1) avec L'approximation GGA+U.

Le composé Cr<sub>2</sub>GeC cristallise dans le groupe spatial p63 / mmc [6] (réseau hexagonal), avec les positions de Wyckoff suivante: 4f pour Cr, 2d pour Ge et 2a pour les atomes de carbone. Les constantes de réseau expérimentales de Cr<sub>2</sub>GeC sont  $a = 2.958\text{\AA}$  et  $c = 12.249\text{\AA}$  [12]. La structure cristalline de Cr<sub>2</sub>GeC est basée sur des couches empilées d'atomes de Cr, Ge, C le long de la direction c de la maille hexagonale, comme représenté sur la **fig. IV.12**.



**Fig IV.12.** La structure cristalline de Cr<sub>2</sub>GeC a été obtenue à partir de calculs *ab initio* avec l'utilisation de la GGA + U fonctionnelle produite par VESTA [16].

Dans cette partie, nous avons utilisé le rapprochement GGA et GGA + U. Les paramètres structuraux obtenus présentés dans le tableau **IV.2**. En cas de GGA et GGA + U, nous avons trouvé l'ordre antiferromagnétique (AFM) est la solution de l'état fondamental. En utilisant les valeurs  $U = 1,95\text{ eV}$  et  $J = 0,95\text{ eV}$  [17], nous avons trouvé un moment magnétique local de  $0,8\ \mu\text{B}$  avec GGA, les paramètres de réseau calculés et la valeur d'équilibre sont respectivement  $a = 2.9286\text{\AA}$ ,  $c = 12.039\text{\AA}$  et  $V_0 = 89.42\text{\AA}^3$ . Tandis qu'avec GGA + U ils sont  $a = 2.95667\text{\AA}$ ,  $c = 12.1548\text{\AA}$  et  $V_0 = 92.02\text{\AA}^3$  alors que l'accord avec les valeurs expérimentales pour le "un" paramètre de

maille est bon ( $a = 2.95 \text{ \AA}$  (Ref. [11]) et  $a = 2.958 \text{ \AA}$  dans la référence [12]) sur la valeur de  $c$ , difficile de trouver de bons résultats parce qu'il ya deux valeurs expérimentales totalement différentes ( $c = 12,086 \text{ \AA}$  (Ref. [11]) et  $c = 12,249 \text{ \AA}$  (Ref [12])) obtenu d'environ la température ambiante. Cependant, les valeurs obtenues soit par GGA + U se situent entre les deux valeurs expérimentales qui extrapolées à  $T = 0$  devrait être en fait plus petit. En ce qui concerne le module en vrac, les valeurs obtenues soit le GGA (229,86 GPa) ou le GGA + U (179 GPa) montrent une différence notable. Cependant, puisque le GGA + U traite correctement la nature corrélée de la  $d$  électronique de Cr, nous croyons qu'il est susceptible d'avoir la valeur correcte pour le module de compressibilité.

**Tableau. IV.2.** les constantes de réseau calculé a l'équilibre :  $a$  (Å) ,  $c$  (Å), volume d'équilibre  $V_0$  (Å<sup>3</sup>), le module de compressibilité  $B_0$  (GPa) et sa dérivée première  $B'$ , ainsi que la différence d'énergie total entre l'état non magnétique et ferromagnétique  $\Delta E_{nf}$  (meV / cellule), antiferromagnétique et ferromagnétique  $\Delta E_{af}$  (meV / cellule) dans les différentes configurations de spin magnétique (non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) de Cr<sub>2</sub>GeC on utilisant GGA et GGA + U (les résultats de la GGA + U sont indiquées entre parenthèses).

	AFM	FM	NM	autre cal.	Exp.
<b>a(Å)</b>	2.9286 (2.95667)	2.928 (2.949)	2.9284 (2.93)	2.95 <sup>c</sup> 2.939 <sup>d</sup> 2.899 <sup>e</sup> (2.97 <sup>c</sup> ) (2.98 <sup>e</sup> )	2.95±0.006 <sup>a</sup> 2.958 <sup>b</sup>
<b>c(Å)</b>	12.0393 (12.1548)	12.038 (12.12)	12.039 (12.045)	12.08 <sup>c</sup> 12.049 <sup>d</sup> 11.875 <sup>e</sup> (12.16 <sup>c</sup> ) (12.04 <sup>e</sup> )	12.086±0.008 <sup>a</sup> 12.249 <sup>b</sup>
<b>V<sub>0</sub>(Å<sup>3</sup>)</b>	89.42 (92.02)	89.394 (91.31)	89.4 (89.57)	91.08 <sup>c</sup> 86.24 <sup>e</sup> (91.21 <sup>c</sup> ) (92.71 <sup>e</sup> )	91.1±0.8 <sup>a</sup> 92.817±0.1 <sup>b</sup>
<b>B<sub>0</sub>(GPa)</b>	229.8625 (179.54)	229.64 (185.99)	228.87 (230.42)	197 <sup>c</sup> 175.34 <sup>d</sup> 254.4 <sup>e</sup> (147.6 <sup>c</sup> ) (150 <sup>e</sup> )	182±2 <sup>a</sup> 169±3 <sup>b</sup>
<b>B'</b>	4.228 (4.588)	4.44 (4.27)	<b>4.31</b> <b>(4.33)</b>		
<b>ΔE (f/na)</b>	-5.508 (-151.327)	-	3.468 (147)	-	-

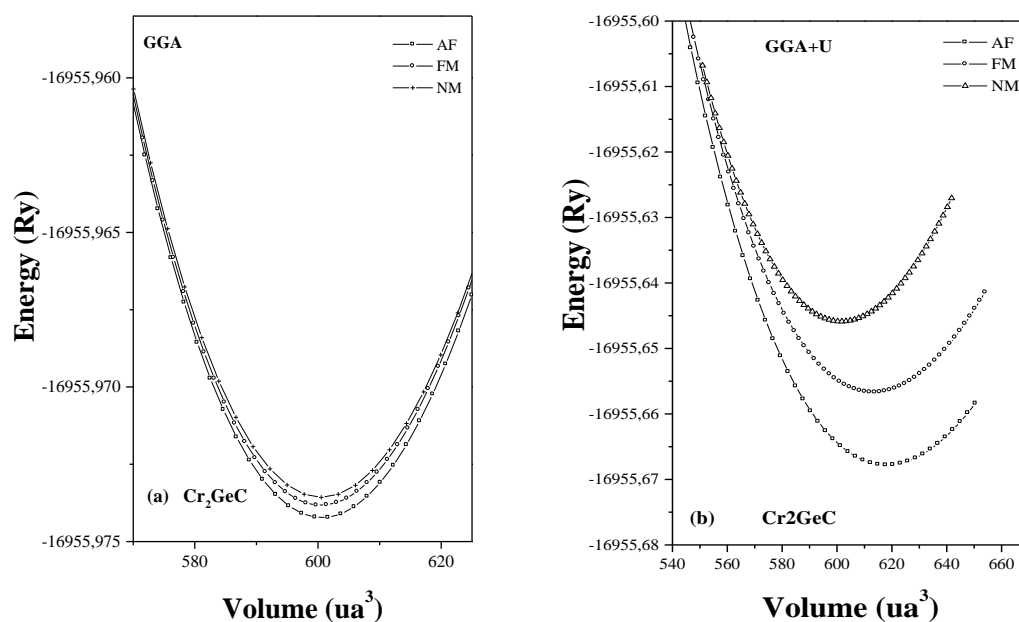
<sup>a</sup>de ref. [11].

<sup>b</sup>de ref. [12].

<sup>c</sup>de ref. [17]. Metod: GGA<sup>PBE</sup> et (GGA<sup>PBE</sup>+U)

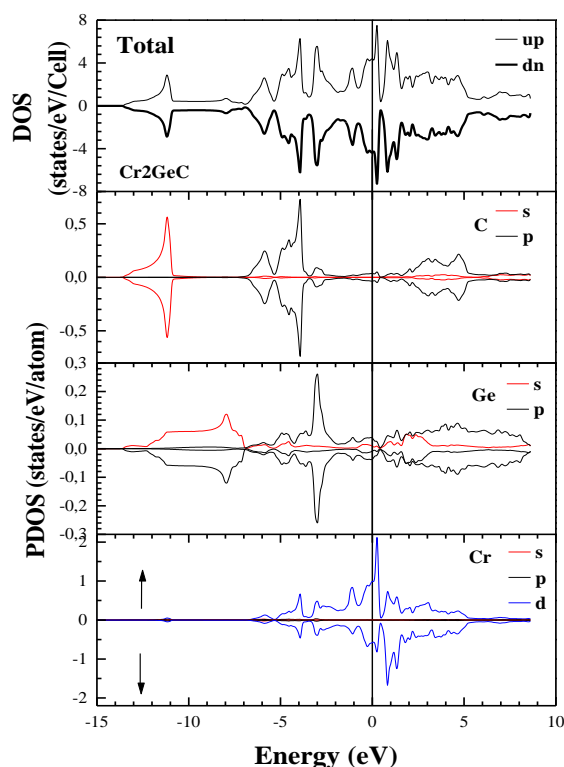
<sup>d</sup>de ref. [14].

<sup>e</sup>de ref. [18]. Metod: GGA<sup>WC</sup> et (GGA<sup>WC</sup>+U)



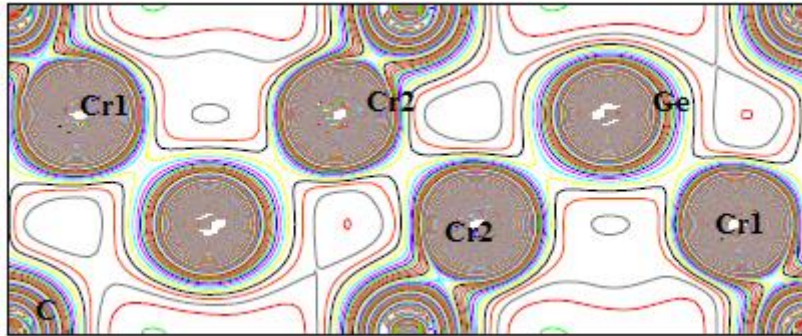
**Fig. IV.13.** L'énergie totale en fonction du volume de  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  : (a) GGA et (b) GGA + U pour les différents états magnétiques de spin NM, FM et AFM.

dans la fig. **IV.13** nous nous présentons notre densité d'états totale et partielle (DOS) calculée pour chaque élément chimique de  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  obtenue avec l'approximation GGA + U, les dissimilitudes dans le spin-up et de spin dn (PDOS) de Cr, environ à 2,25 eV , 1,0 eV, 0 eV a, -1.25 eV et -3.6 eV. Imaginez le spin-polarisation des états «d» des ions Cr et intégrer à un moment magnétique de 0,8  $\mu\text{B}$ . Les pics à environ 3 eV et 3,7 eV en dessous du niveau de Fermi dans le PDOS de Ge et C, respectivement, indique l'hybridation de ces éléments avec Cr qui montre des caractéristiques similaires à l'énergie saine. Cela est directement attribuable à la structure cristalline des atomes  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  sont empilées avec des couches de Ge soit des atomes de carbone ou sont empilées avec des couches d'atomes de Cr selon la direction C de la maille hexagonale, comme illustré sur la figure **IV.14** permettant une certaine liaison entre les couches. En outre, la polarisation de spin de Cr induit une faible polarisation sur les atomes voisins, ce qui rend le PDOS de Ge et C pour ne pas être totalement symétrique par rapport à la rotation.



**Fig. IV.14.** la densité d'état totale et partielle de  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ , AFM configuration avec GGA+U.

L'électronégativité est également importante pour l'analyse de la liaison chimique. À la suite, l'échelle d'électronégativité de Pauling, la valeur de l'électronégativité pour chaque élément est de 1,6 pour le Cr, 1,8 pour Ge et 2,55 pour C. L'inspection de la figure. **IV.15** montre qu'il existe un transfert de charge significative de Cr à C, la liaison Cr-C présente une grande directivité, par conséquent, un caractère de liaison covalente. La force motrice derrière le déplacement de la charge de liaison est la plus grande capacité de C à attirer les électrons vers ce dû à la différence de l'électro-négativité entre Cr et C. La densité de charge est plutôt de forme sphérique sur le site C, et présente des caractéristiques typiques de l'hybridation ps sur le site Ge. La densité de charge qui est important autour des ions Cr est due aux orbitales Cr-3d, et présente des formes asymétriques en GGA + U



**Fig. IV.15.** La densité de charge totale des états de valence calculée dans le plan (110) de  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  dans l'AFM avec GGA+U

Dans cette étude, il convient de noter qu'il n'y a pas de délimitation interaction directe Cr-Cr dans  $\text{Cr}_2\text{GeC}$ . Enfin, le site Cr-3d et le moment magnétique total déterminé par le câble et les approches GGA GGA + U sont comparables comme montré dans le tableau **IV.3**. Ce comportement magnétique sont similaires avec d'autres phase calculée MAX composé particulièrement  $\text{Fe}_2\text{SiC}$  [19]. On observe une nette augmentation de l'amplitude du moment magnétique: (0,016 à 3,7) pour le moment magnétique total et (0,0046 à 0,86) pour le moment magnétique Cr-3d en phase FM. Nous avons aussi trouvé des petits de moments magnétiques Cr localisées avec une commande AFM de spin dans le dans les réseaux d'avion Cr-C (ie, Cr (spin up, spin down) = ( $\pm 0.03\mu\text{B}$ ) afin que l'application du paramètre U semble améliorer la localisation de l'élément de métal de transition (dans notre cas Cr) ce résultat, ce qui augmente le moment magnétique et en poussant les statistiques inoccupées à haut niveau d'énergie. en est fonctionne le notant que le moment magnétique total de la cellule de l'unité est toujours zéro dans AFM configurations, indiquant un alignement AFM de spin presque parfaite le long de la [0001] axe du réseau hexagonal.

**Tableau. IV.3** Les valeurs calculées des moments magnétiques totales et partielles ( $\mu_B$ ) en différentes configurations de spin FM et AFM avec la GGA et GGA + U (les résultats de la GGA + U sont donnés entre parenthèses).

	$\mu^{\text{Cr}}$	$\mu^{\text{in cell}}$
AF	0.03 (0.8)	0.0047 (-0.0129)
FM	0.004 (0.86)	0.016 (8.21337)
Other cal.	1.4 <sup>c</sup> - 3.0 <sup>c</sup>	
Exp.	-	-

<sup>c</sup> ref. [17].



**Référence**

- [1] J.P.Perdew and Y.Wang, *Phys.Rev.*B45, 13244(1992).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1133**, 140, 1965.
- [3] P.Blaha , K.Schwarz, G.K.H.Madsen,D.Kvasnicka,and J.Luiz,WIEN2K, An Augmented Plane Wave plus local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology,Vienna,Austria,2001).
- [4] J.P.Perdew, S, Burke et M. Ernzerhof, *phys, lett* 77, 3865 1996
- [5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188, 1976.
- [6] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem. (Austria)* 94 (1963) 844-850.
- [7] Murnaghan.F.D*Proc.Mat.Acad.Sci.USA* 30 244(1944).
- [8] Manoun B, Zhang F X, Saxena S K, EL-Raghy T, Barsoum M W. X-ray high-pressure study of Ti<sub>2</sub>AlN and Ti<sub>2</sub>AlC [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67:
- [9] Z. Sun, R. Ahuja, S. Li, J.M. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 899, 2003.
- [10] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3545, 1995.
- [11] Manoun, B., Amini, S., Gupta, S., Saxena, S.K., Barsoum, M.W.: *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 456218 (2007)
- [12] Phatak, N.A., Kulkarni, S.R., Drozd, V., Saxena, S.K., Deng, L., Fei, Y.W., Hu, J.Z., Luo, W., Ahuja, R.: *J. Alloys Compd.* **463**, 220–225 (2008)
- [13] Bouhemadou, A.: *Appl. Phys. A* **96**, 959 (2009)
- [14] Faraoun, H.I., Abderrahim, F.Z., Esling, C.: *Comput. Mater. Sci.***74**, 40–49 (2013)
- [15] M.J,M.W.Barsoum université de poitiers SP2MI published 18 january(2005)
- [16] Momma, K., Izumi, F.: *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011)
- [17] Ramzan, M., Leb`egue, S., Ahuja, R.: *Solide State Com.* **152**, 1147 (2012)
- [18] Mattesini, M., Magnuson, M.: *J. Physics Condensed Matter* **25**, 035601 (2013)
- [19] Metadger, N., Beldi, L., Bouhafs, B., Ruterana, P.: *Eur. Phys. J. B* **87**, 240 (2014)

*Conclusion*

## Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques des phases max  $\text{Cr}_{n+1}\text{GeC}_n$  (avec  $n = 1, 2, 3$  et  $4$ ) par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les propriétés structurales ont été calculées, en utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA). Les résultats obtenus sont en général en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Nous avons calculé les énergies de formation et cohésions des composés à base de carbone, qui nous permettent de dire que la synthétisation de ces composés peut être réalisée. Pour les propriétés électroniques, et en commençant par la structure de bande, nos calculs n'ont donnée aucun gap de bande au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métalllicité de ces matériaux. Les densités d'état totales et partielles confirment l'hybridation s-p-d au sommet de la bande de valence.

Ainsi que le calcul de la densité de charge a montré le caractère ionique et métallique de la liaison.

Nous avons convenu aussi d'une étude comparative sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de  $\text{Cr}_2\text{GeC}$  basés sur la théorie fonctionnelle de la densité dans le formalisme GGA et GGA + U. Nous avons constaté que GGA + U décrivent bien les paramètres structurales. Nous avons démontré que l'effet de la structure à couches empilées sur la liaison entre les atomes et a trouvé l'ordre antiferromagnétique des atomes de Cr pour être l'état d'équilibre de ce matériau. Les propriétés électroniques (DOS) illustrent une hybridation claire de Cr-3d et C-2p, orbitals Ge-3p dans une large gamme d'énergie. Les atomes de carbone et Cr forment des liaisons covalentes fortes directionnelles dans les couches C-Cr. Comme la plupart des phases MAX, la liaison Cr-Ge est relativement plus faible que Cr-C; ce qui indique que la liaison Cr-C est très résistant à la déformation que la liaison Cr-Ge en raison de la distance entre les atomes. La liaison chimique qui présente un mélange de type covalente ionique et métallique mixte similaire à celle trouvée pour la phase MAX.

*Comme Perspective.*

*Nous espérons que notre travail donne une idée de la théoricienne et expérimentateur d'étudier d'autres ordres magnétiques qui sont scientifiquement significatifs.*

## Abstract

Using ab initio calculations, we have studied the structural, electronic properties of max phases  $Cr_{n+1}GeC_n$  ( $n = 1, 2, 3$  and  $4$ ) by the full-potential linearized augmented-plane wave (FP-LAPW) implemented by the WIEN2k code under the density functional theory (DFT). We used the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation to calculate structural properties, The results are generally in good agreement with other theoretical and experimental results available. We also determined the energies of formation and cohesions carbon-based compounds that allow us to say that the synthesizing these compounds can be achieved. For electronic properties, and starting with the band structure, our calculations do no band gap has given to the Fermi level. This result confirms the metallicity of these materials. The densities of total and partial state confirm hybridization s-p-d at the top of the valence band. We agreed also investigated the magnetic stability and electronic properties of the compound  $Cr_2GeC$  using the framework of an all-electron full-potential linearized augmented-plane wave (FP-LAPW) method within the generalized gradient (GGA) and +U corrected (GGA+U) approximations. An antiferromagnetic spin ordering of Cr atoms is shown to be the grand state for this compound. Based on its electronic band structures and density of state (DOS),  $Cr_2GeC$  has a metallic character, and from the analysis of the site and momentum projected densities, it is deduced that the bonding is achieved through hybridization of Cr-3d with C-2p states and Cr-3d with Ge-3p states. It is also pointed out that the Cr-C bonding is more covalent than that of Cr-Ge.

## Résumé :

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques des phases max  $Cr_{n+1}GeC_n$  (avec  $n = 1, 2, 3$  et  $4$ ) par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation pour calculer les propriétés structurales, les résultats obtenus sont en général en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Nous avons également déterminé les énergies de formation et cohésions des composés à base de carbone, qui nous permettent de dire que la synthèse de ces composés peut être réalisée. Pour les propriétés électroniques, et en commençant par la structure de bande, nos calculs n'ont donné aucun gap de bande au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métallicité de ces matériaux. Les densités d'état totales et partielles confirment l'hybridation s-p-d au sommet de la bande de valence. Nous avons convenu aussi d'une étude comparative sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de  $Cr_2GeC$  basés sur la théorie fonctionnelle de la densité dans le formalisme GGA et GGA + U. Nous avons constaté que GGA + U décrivent bien les paramètres structurales. Nous avons démontré que l'effet de la structure à couches empilées sur la liaison entre les atomes et a trouvé l'ordre antiferromagnétique des atomes de Cr pour être l'état d'équilibre de ce matériau. Les propriétés électroniques (DOS) illustrent une hybridation claire de Cr-3d et C-2p, orbitals Ge-3p dans une large gamme d'énergie.

## ملخص

درسنا الخصائص البنوية والإلكترونية للمركبات  $Cr_{n+1}GeC_n$  (مع  $n=1,2,3$  et  $4$ ) من خلال أسلوب الأمواج المستوية الخطية المتزايدة والتي نفذت بقانون wien2k في إطار النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) و استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) من أجل القوة للتبادل والترابط، لحساب الخصائص الهيكلية قمنا بحساب طاقة التشكيل و الالتحام التي تعتمد المركبات الكربونية والتي سمحت لنا بإمكانية تجميع هذه المركبات. أما الخصائص الإلكترونية للمركبات حساباتنا تشير أن هيكل الفرقة الإلكترونية متداخلة وهذا يعني أن المركب من أنواع المعادن والكثافة الإلكترونية الجزئية و الإجمالية تؤكد تهجين الحالات s-p-d وقمنا أيضا بدراسة مقارنة خصائص البنوية و الإلكترونية والمغناطيسية للمركب  $Cr_2GeC$  بتقريب التدرج المعمم GGA و GGA+U وجدنا أن GGA+U تقوم بوصف جيد للإعدادات الهيكلية.