

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBÈS

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par:* MOUNIS NOUREDDINE

*Spécialité :* Sciences physiques

*Option :* Physiques des matériaux

*Intitulée*

*Propriétés structurales et physiques des composés  
intermétalliques de type  $Re_3Pd_2Sn_2$*

*Soutenue le 16/02/2022*

*Devant le jury composé de :*

*Président :* DOUAICI Mohamed    Professeur    Université de SIDI BEL ABBES

*Examineurs :* BALTACH Hadj    Professeur    Université de MASCARA

*KHENATTA Rabah    Professeur    Université de MASCARA*

*Directeur de thèse:* MAACHOU Mohammed    Professeur    Université de SIDI BEL ABBES

*Année universitaire 2021/2022*

## Remerciements

Je voudrais remercier ici toutes les personnes qui m'ont aidé à terminer ce travail.

Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur MAACHOU Mohammed, Professeur de l'université de Sidi Bel Abbés, d'avoir accepté de diriger ce travail avec compétence, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie également Monsieur KHACHAI Houari, Professeur de l'université de Sidi Bel Abbés, pour m'aider à réaliser ce travail.

*Mes remerciements vont à :*

Monsieur DOUAICI Mohamed, Professeur de l'université de Sidi Bel Abbés, pour avoir accepté de présider le jury, je le remercie également pour tout le savoir qu'il m'a transmis durant mon cursus universitaire.

Monsieur KHENATTA Rabah, Professeur de l'université de Mascara pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur BALTACH Hadj, Professeur de l'université de Mascara pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier aussi tous les membres du groupe de *facebook* « *calculation of solid properties using Wien2k code* » qui présente un vrai espace électronique pour s'apprendre mieux le code de calcul WIEN2K. Surtout: Monsieur REGGAD Abderrahmane, Docteur de l'université de Sidi Bel Abbés, Monsieur Bakhtiar ul Haq, Docteur de l'université de Roi KHALED -Arabie Saoudite-, Madame BOUMAZA Akila, Maître de conférence de l'université d'Annaba, qu'ils trouvent ici mes sincères vœux de réussir.

Mes remerciements chaleureux pour Monsieur H. HIRECHE, professeur de l'université de Sidi Bel Abbés pour son soutien et le savoir qu'il m'a transmis durant mes cursus universitaires.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail en particulier, mes chers amis: Docteur RABHI AZIZ, Docteur HADJAB Mofdi et Docteur ZIANE ISSAM.

Un spécial remerciement pour Monsieur H. MERADJI, professeur de l'université Badji Mokhtar, Annaba.

En fin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## الإهداء ...

الحمد لله وحده الذي وفقني لانجاز هذا العمل و الصلاة و السلام على من لا نبي بعده و على اله و صحبه و بعد:  
أهدي هذا العمل المتواضع إلى ...

أمي الغالية التي طالما أثرتني على نفسها فسأقت إليّ كل جميل و أمدتني بالدعم و الثقة و لم ينقطع دعاؤها لي بالصلاح و الفلاح و النجاح ...

أبي الحنون-رحمه الله- الذي لا تفيه العبارات حقّه و لا تتسع الصفحات لوصف تضحياته، قدس الله روحه في الجنة ...

أخي المتوفى رحمه الله رحمة واسعة و أسكنه فسيح جنته ...

عضدي و سندي: إخوتي و أخواتي كل باسمه ...

الأستاذ القدير "قاسم" الذي أكن له من الاحترام و التقدير ما لا يعلم كمّه إلا الله ...

مصباح العائلة، ابن عمي "الشيخ الطيب"، أسأل الله أن يزيده طيبا على طيبه ...

الكتاكيت أبناء إخوتي و أبناء أخواتي و وآباؤهم و كل من يُميت لعائلتي بصلة ...

ختاما، أهدي هذا العمل إلى سكني و مؤنستي "زوجتي" وإلى قرّة عيني "ولداي نوح و هيثم" ...

إهداء خاص إلى أصدقائي كل باسمه ...

## ملخص

باستخدام طريقة الأمواج المستوية الموسعة FP-LAPW المؤسسة على نظرية الكثافة التابعية (DFT) المطبقة في برنامج Wien2k، تم حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات بين المعادن ( $\text{Re}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{Re}=\text{Yb}, \text{Eu}$ ). يتم استخدام تقريب الكثافة المحلية (الدوران)  $L(s)DA$  و  $L(s)DA+U$  لوصف الكمون تبادل-ارتباط بغية حساب معاملات الشبكة ومعامل المرونة ومشتقه الأول. يتم الحصول على ثابت تفاعل كولوم  $U$  باستخدام طريقة DFT المقيدة لكل من أيونات  $\text{Yb}$  و  $\text{Eu}$ . تم استخدام التابعية الهجينة (HF) كطريقة مفيدة للجمل المترابطة بشدة لحساب كثافة الحالات (DOS) والخصائص المغناطيسية. وجدنا توافقاً جيداً بين الخصائص البنيوية المحسوبة والخصائص التجريبية. تظهر كثافة الحالات السلوك المعدني لكلا المركبين كما تظهر أن المركب  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  مغناطيسي، في حين أن مركب  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  ليس كذلك. كذلك تمكنا من التنبؤ بخواص فيزيائية غير محددة تجريبياً لحد الان مثل بعض الخواص الميكانيكية، ثوابت المرونة و كذا سرعة الصوت في المركبين المستهدفين بالدراسة. قمنا كذلك بدراسة تباين الخواص الميكانيكية و ارتباطها بالاتجاهات البلورية. قمنا أيضاً بدراسة الإستقرار الديناميكي للمركبين حيث بينت النتائج استقرار المركب  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  ديناميكياً عكس المركب  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ .

## Résumé

En utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plan Wave) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) implémentée dans le code Wien2k, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques et élastiques des composés intermétalliques  $\text{Re}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  ( $\text{Re}=\text{Yb}, \text{Eu}$ ) sont calculées. L'approximation de densité locale (de spin)  $L(S)DA$  et  $L(S)DA+U$  sont utilisées dans le terme de corrélation d'échange pour calculer les paramètres de réseau, le module d'élasticité et sa première dérivée. La constante d'interaction de Coulomb  $U$  est obtenue en utilisant la méthode DFT contrainte pour les ions  $\text{Yb}$  et  $\text{Eu}$ . Les fonctionnels hybrides (HF), en tant que méthode utile pour les systèmes fortement corrélés, ont été utilisés pour calculer la densité d'états (DOS) et les propriétés magnétiques. Nous trouvons un bon accord entre les propriétés structurales calculées et les propriétés

expérimentales. La densité d'états montre le comportement métallique des deux composés. Nous trouvons que le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  est magnétiquement ordonné, alors que le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  ne l'est pas. Les constantes élastiques et quelques propriétés mécaniques sont prédites dans ce travail, comme le module de compressibilité, le module de cisaillement et le module de Young. De plus, la vitesse du son et la température de Debye sont prédites. Ainsi, l'anisotropie élastique des deux composés a été discutée. Le calcul des phonons effectué pour les deux composés montre que le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  est dynamiquement stable alors que  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  ne l'est pas.

## **Abstract**

Using the full Potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on functional density theory (DFT) implemented in Wien2k code, structural, electronic, magnetic and elastic properties of intermetallic compounds  $\text{Re}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  ( $\text{Re}=\text{Yb}, \text{Eu}$ ) are calculated. The local (spin) density approximation L(S)DA and L(S)DA + U are used in the exchange-correlation term to compute lattice parameters, bulk modulus and its first derivative. The Coulomb interaction constant U is obtained using constrained DFT method for both Yb and Eu ions. The hybrid functionals (HF) as a useful method for strongly correlated systems was used to calculate density of states (DOS) and magnetic properties. We find good agreement between calculated structural properties and experimental ones. The density of states DOS shows metallic behavior for both compounds. We find that the  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  compound is magnetically ordered, whereas the  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  compound is not. Elastic constants and some mechanical properties were predicted in this work such as bulk modulus, shear modulus and young modulus. Moreover, sound velocity and Debye temperature were predicted too. Also, the elastic Anisotropy of our compounds was discussed. The phonon calculation carried out for both compounds shows that the  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  compound is dynamically stable while  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  isn't.

## Table des matières

Introduction générale .....	1
Références .....	5
DFT et approximation fondamentales.....	7
I.1. Introduction.....	7
I.2. L'équation de Schrödinger.....	8
I.1. Approximations .....	10
I.2.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer : .....	10
I.2.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock .....	11
I.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	12
I.2.3.1. Théorème de Tomas-Fermi .....	13
I.2.3.2. Théorème de Hohenberg et Kohn .....	14
I.2.3.3. Approche de Kohn et Sham.....	15
I.2.3.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	19
L'approximation de la densité locale LDA .....	19
L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	21
Les corrélations fortes.....	23
I.4.3.5. Problème de valeur propre .....	25
I.4.3.6. Le cycle auto-cohérent.....	28
I.4.3.7. Théorème de Bloch .....	30
I.5. Conclusion .....	31
Références .....	33
La méthode LAPW et le code WIEN2K.....	36
II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) .....	37
II.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	37
II.2.2. La méthode (LAPW) .....	40
II.2.3. Développement en orbitales locales .....	41
La méthode LAPW+LO .....	42
La méthode APW+lo.....	42

II.2.4.	Concept de la méthode FP-LAPW .....	43
II.2.5.	Rôle de l'énergie de linéarisation <b><i>El</i></b> .....	44
<b>II.3. Synthèse des fonctions de bases LAPW .....</b>		<b>45</b>
II.3.1.	Construction des fonctions radiales .....	45
II.3.1.1.	Fonctions radiales non relativistes .....	46
II.3.1.2.	Fonctions radiales relativistes .....	46
II.3.2.	Les coefficients <b><i>Alm</i></b> et <b><i>Blm</i></b> .....	49
II.3.3.	Construction des matrices Hamiltonien et de chevauchement .....	51
II.3.3.1.	Contribution interstitielle .....	52
II.3.3.2.	Termes sphériques .....	53
II.3.3.3.	Les termes non sphériques .....	54
<b>II.4. Intégration de la zone de Brillouin et énergie de Fermi .....</b>		<b>55</b>
II.4.1.	Méthode du tétraèdre .....	56
II.4.2.	La méthode des points spéciaux .....	56
II.4.3.	Détermination de l'énergie de Fermi .....	57
<b>II.5. Représentation de la densité et du potentiel .....</b>		<b>57</b>
<b>II.6. Potentiels .....</b>		<b>61</b>
II.6.1.	Potentiel de Coulomb .....	61
II.6.2.	Potentiel d'échange et corrélation .....	64
<b>II.7. Le code WIEN2k .....</b>		<b>65</b>
II.7.1.	Structure du code WIEN2k .....	65
II.7.1.1.	L'initialisation .....	66
II.7.1.2.	Cycle auto-cohérent .....	67
II.7.1.3.	Programmes utilitaires .....	69
II.7.2.	Applications de WIEN2k .....	70
II.7.2.1.	Modèles structurels .....	70
II.7.2.2.	Propriétés structurelles .....	70
II.7.2.3.	La structure de bandes et la densité d'états .....	71
II.7.2.4.	Densité de charge .....	71
II.7.2.5.	Propriétés magnétiques .....	72
<b>II.8. Conclusion .....</b>		<b>73</b>
<b>Références .....</b>		<b>75</b>



III.	Résultats et discussion.....	77
III.1.	Détails des calculs .....	77
III.2.	Résultats et discussion .....	81
III.2.1.	Le constant effectif d'interaction de Colomb $U_{\text{eff}}$ .....	81
III.2.2.	Propriétés structurales .....	82
III.2.3.	Densité des états (DOS).....	86
III.2.4.	La densité de charge:.....	93
III.2.5.	Propriétés magnétiques .....	95
III.2.6.	Les propriétés élastiques.....	97
III.2.7.	Calculs de phonons .....	109
	Références .....	115
	Conclusion générale.....	118

## Liste des Tableaux

<i>Tableau 1: Positions de Wyckoff et coordonnées atomiques normalisées des composés intermétalliques.....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau 2: Paramètres de maille calculés pour les composés intermétalliques <math>Yb_3Pd_2Sn_2</math> et <math>Eu_3Pd_2Sn_2</math>, le module d'élasticité <math>B</math> et sa première dérivée <math>B'</math> en utilisant les méthodes LDA, LSDA et LSDA+U. Les valeurs de <math>U</math> utilisées pour LSDA+U sont 5.96 et 6.66 eV pour Eu et Yb respectivement. * Valeurs Expérimentales .</i>	<i>83</i>
<i>Tableau 3: Erreurs absolu sur les propriétés structurales calculées des composés intermétalliques <math>Yb_3Pd_2Sn_2</math> et <math>Eu_3Pd_2Sn_2</math>.</i>	<i>84</i>
<i>Tableau 4: Moment magnétique total et moment magnétique atomique de Yb/Eu dans les composés <math>Yb_3Pd_2Sn_2</math> et <math>Eu_3Pd_2Sn_2</math></i>	<i>96</i>
<i>Tableau 5 : Constantes et compliances élastiques en GPa et <math>GPa^{-1}</math> respectivement.</i>	<i>101</i>
<i>Tableau 6 : Module de cisaillement <math>G</math>, module de compressibilité <math>B</math> et module de Young <math>E</math> en GPa. Coefficient de Poisson <math>\nu</math>. Vitesse du son: longitudinale <math>v_l</math>, transversale <math>v_t</math> et moyenne <math>v_m</math> en m/s. Température de Debye <math>\theta_D</math> en K...</i>	<i>103</i>
<i>Tableau 7: Facteur d'anisotropie du module de cisaillement <math>A_i</math> (<math>i=1, 2, 3</math>) dans les plans <math>\{100\}</math>. Indice d'anisotropie universel <math>A_U</math>. Pourcentage d'anisotropie des modules de compressibilité <math>A_B</math> et de cisaillement <math>A_G</math>.</i>	<i>105</i>

## Liste des Figures

<i>Figure 1: Représentation schématique des positions énergétiques des électrons de valence, semi-cœur et cœur dans un potentiel périodique .</i>	<i>.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure 2: Organigramme de resolution des équations de Kohn-Sham.</i>	<i>.....</i>	<i>29</i>
<i>Figure 3: Répartition de l'espace; région sphérique I et une région interstitielle II. Les sphères MTs ne doivent pas se chevaucher et leurs rayons ne sont pas nécessairement égaux.</i>	<i>.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure 4: Représentation schématique du calcul de produit <math>[V_{PW} \Theta](G)</math>. Premièrement, <math>\Theta(r)</math> est transformé analytiquement par la transformation de Fourier avec un cut-off égale à <math>2G_{max}</math> puis le résultat <math>\Theta(G)</math> et <math>V_{PW}(G)</math>, sont transformés par FFT et multipliés dans l'espace réel. Finalement, le résultat est retransformé en utilisant FFT dans l'espace des moments.</i>	<i>.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 5: Construction des étoiles.</i>	<i>.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 6: Construction des harmoniques de réseau pour la représentation de la densité et du potentiel à l'intérieur de la sphère MT.</i>	<i>.....</i>	<i>61</i>
<i>Figure 7: Déroulement des programmes dans le code WIEN2k.</i>	<i>.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure 8: Variation de l'énergie totale en fonction de k-points à <math>R^*K_{max}</math> constant et en fonction de <math>R^*K_{max}</math> à k-points constant pour les deux composés intermétalliques, <math>Yb_3Pd_2Sn_2</math> (haut) et <math>Eu_3Pd_2Sn_2</math> (bas).</i>	<i>.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure 9: (a): maille élémentaire du composé <math>Yb_3Pd_2Sn_2</math>, maille élémentaire du composé <math>Eu_3Pd_2Sn_2</math>. Les composés sont visualisés par le programme <i>xcrysden</i> package [7].</i>	<i>.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure 10: (a), (b) and (c); variation de l'énergie totale en fonction de volume, ratio c/a et ratio b/a respectivement pour le composé intermétallique <math>Yb_3Pd_2Sn_2</math> en utilisant la méthode LDA.</i>	<i>.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure 11: (a), (b) and (c) : variation de l'énergie totale en fonction de volume, ratio c/a et ratio b/a respectivement pour le composé <math>Yb_3Pd_2Sn_2</math>. (d), (e)</i>		

and (f) : variation de l'énergie totale en fonction de volume, ratio c/a et ratio b/a respectivement pour l.....	85
Figure 12: (a), (b) and (c) : variation de l'énergie totale en fonction de volume, ratio c/a et ratio b/a respectivement pour le composé $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . (d), (e) and (f) : variation de l'énergie totale en fonction de volume, ratio c/a et ratio b/a respectivement pour le composé $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Résultats obtenues avec LSDA+U. Les valeurs de U sont 6.66 et 5.96 eV pour Yb et Eu respectivement. ....	86
Figure 13: Les densités des états, totale et projetée, du composé $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ en utilisant les méthodes LDA (A), LSDA (B), LSDA+U (C) et HF (D). Les petits graphes en haut à droite sont faits pour montrer les petites contributions. La méthode LSDA+U a été utilisée avec $U=6.66$ eV pour l'ytterbium. $E_F$ représente le niveau de Fermi. ....	87
Figure 14: Densités des états, totale et projetée, du composé $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ en utilisant les méthodes LSDA (A), LSDA+U (B) et HF (C). Les petits graphes en haut à droite sont faits pour montrer les petites contributions. La méthode LSDA+U a été utilisée avec $U=5.96$ eV pour l'europlum. $E_F$ représente le niveau de Fermi. ....	88
Figure 15 : Densités des états totale et partial pour le composé $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ en utilisant l'approximation LSDA. ....	91
Figure 16 : Densités des états totale et partial pour le composé $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ en utilisant l'approximation LDA. ....	92
Figure 17 : Contours de la densité de charge dans le plan cristallin ( <b>130</b> ) pour le composé $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Seulement les atomes situent aux centres des contours appartiennes au plan ( <b>130</b> ). ....	93

<i>Figure 18 : Contours de la densité de charge dans le plan (160) pour le composé <math>\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2</math>. Seulement les atomes situent aux centres des contours appartiennent au plan (160).....</i>	<i>94</i>
<i>Figure 19: Configurations antiferromagnétiques du composé <math>\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2</math>. Pour la configuration ferromagnétique, tous les atomes Eu ont le même moment magnétique de spin up. Les figures sont générées avec le programme VESTA.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 20: Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les configurations AFM du composé intermétallique <math>\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2</math>, en utilisant la méthode LDA+U. La valeur de U utilisée est 5.96 eV.....</i>	<i>97</i>

# **Introduction**

## **générale**

### Introduction générale

Les composés intermétalliques ternaires des terres rares présentent une diversité réelle de matériaux qui sont utilisés dans plusieurs applications comme les aimants, les actuateurs, le stockage magnéto-optique de données, cryogénérateurs, etc. [1].

Dans ce travail, on se propose d'étudier les propriétés physiques des composés intermétalliques ternaires de types  $Re_3Pd_2Sn_2$ ,  $Re = Yb, Eu$ . Généralement, l'euprimum et l'ytterbium se comportent comme des atomes divalents, de la même manière que les alcalines terres (calcium  $Ca$ , strontium  $Sr$ , barium  $Ba$ ) [1]. Inhabituellement, dans deux sites cristallographiques non équivalents, ou plus, les lanthanides  $Yb$  et  $Eu$ , dans quelques composés intermétalliques, existent dans l'état divalents  $Yb^{2+}([Xe] 4f^{14})$ ,  $Eu^{2+}([Xe] 4f^7)$ , et l'état trivalents  $Yb^{2+}([Xe] 4f^{13})$ ,  $Eu^{2+}([Xe] 4f^6)$ ; ce cas est appelé valences mixtes hétérogènes (*heterogeneous mixed-valence*); un autre cas peut être survenir, dans laquelle chaque ion lanthanide a la même valence intermédiaire non entière a cause de l'hybridation des électrons  $4f$  [2].

Récemment, Solokha et al. [3] ont pu déterminer les propriétés structurales et physiques des composés intermétalliques  $Yb_3Pd_2Sn_2$  et  $Eu_3Pd_2Sn_2$ . Les résultats de diffraction par rayon X en température ambiante, montrent que ces deux composés se cristallisent dans la structure orthorhombique  $Pbcm$  (57) avec les paramètres de maille (en nanomètre nm) suivants:  $a = 0.60335$ ,  $b = 0.87554$ ,  $c = 1.41087$  pour le composé  $Eu_3Pd_2Sn_2$ , et  $a = 0.58262$ ,  $b = 1.68393$ ,  $c = 1.38735$  pour le composé  $Yb_3Pd_2Sn_2$ . Le nombre de formule chimique par maille élémentaire est égal à 4 pour  $Eu_3Pd_2Sn_2$  et 8 pour  $Yb_3Pd_2Sn_2$ . L'étude montre aussi que les deux composés sont constitués d'un réseau poly-anionique  $\infty[Pd_2Sn_2]^{\delta-}$  dans lequel les ions d' $Yb$  et d' $Eu$  sont intégrés.

## Introduction général

---

Ainsi, les mesures de la susceptibilité DC et de la spectroscopie de Mössbauer montrent que l'ytterbium est presque en état divalent ( $\text{Yb}^{2+}$ ), et l'euprimum est en état divalent exactement ( $\text{Eu}^{2+}$ ). De plus, par un calcul DFT réalisé par Solokha et *al.* [3], le comportement métallique du composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  a été montré. Pour les propriétés magnétiques, les mesures de la capacité calorifique du composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  en fonction de la température montrent un comportement simple sans tendance à un ordre magnétique donné, ainsi  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  est un métal ordinaire sans aucune signe de transition de phase [3]; De l'autre côté, pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , un travail expérimental récent sur les nouveaux composés Eu-Pd-Sn, réalisé par Curlík et *al.* [4], confirme le comportement divalent pour les ions d'Eu dans le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , et montre que ce composé est ordonné magnétiquement (suite à la mesure de la susceptibilité magnétique). La température de paramagnétique de Weiss est trouvée être négative (-5K) et le moment magnétique égale à  $7.95 \mu_B$ , proche de la valeur théorique des ions libres  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $7.94 \mu_B$ .

Dans ce travail, on a calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques ; ainsi, on a comparé nos résultats avec les résultats expérimentaux. Nous avons utilisés la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [5] basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées [6] (LAPW) employée dans le code WIEN2k [7].

Le travail est divisé en trois chapitres : la théorie de la DFT, la méthode FP-LAPW et le code WIEN2k, et résultats et discussions.

Dans le premier chapitre, on a présenté l'origine de la théorie de la fonctionnelle de la densité, par laquelle la structure électronique des matériaux peuvent être calculée. Ce chapitre contient l'équation de Schrödinger et l'évolution des tentatives investis pour la résoudre à partir de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer [8]. On a présenté les approximations Hartree et Hartree-Fock [9,10], puis les théorèmes sur lesquelles la DFT est basée; le théorème de Thomas-Fermi [11,12] et les théorèmes de Hohenberg et Kohn



[13], et finalement l'approche de Kohn-Sham [5] ont été revu. Les approximations d'échange et de corrélation ont aussi été passées en revue : l'approximation de la densité locale (LDA) [14], l'approximation du gradient généralisé (GGA) [15] et d'autres approximations.

Dans le deuxième chapitre, l'une des méthodes les plus précises pour résoudre l'équation de Kohn-Sham a été présentée. Il s'agit de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Quelques notions de base de cette méthode sont discutées. En plus, le code WIEN2k dans lequel la méthode FP-LAPW est implémentée est présenté dans ce même chapitre.

Le troisième chapitre contient les résultats de notre travail. On a utilisé la méthode FP-LAPW pour déterminer les propriétés structurales, la densité des états et les propriétés magnétiques de nos composés intermétalliques. Pour le terme d'échange et de corrélation, on a utilisé les méthodes L(S) DA, L(S) DA+U et les fonctions hybrides (HF). Ainsi, les constants effectifs d'interaction Colombien sont calculés selon une méthode dite « DFT contrainte » rapportée par Madsen et *al.* [16]. Les paramètres des mailles des structures orthorhombiques, le module de compressibilité et sa dérivée, et la densité des états sont calculés pour les deux composés intermétalliques. Les résultats sont utilisés pour discuter le comportement magnétique de nos composés. Les moments magnétiques dans les sites Eu/Yb sont calculés. Pour savoir l'état magnétique fondamental du composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , on a calculé l'énergie totale en fonction de volume pour quatre configurations antiferromagnétiques différentes et une configuration ferromagnétique. D'autre part, les résultats obtenus sont comparées avec les résultats expérimentaux pour savoir la précision des approximations utilisées dans ce travail. Les propriétés élastiques sont calculées en utilisant le programme IRelast [17] associé au code WIEN2K. Les constantes élastiques, les compliances élastiques, le module de compressibilité, le module de Young, le module de cisaillement, la vitesse du son, la température de Debye

## Introduction général

---

et l'anisotropie élastique des deux composés sont prédites dans ce travail. En plus, on a essayé de prédire la stabilité structurelle des deux composés grâce au code open-source Phonopy [18] à coté du code WEN2k comme calculateur d'énergie totale pour différents déplacements atomiques suite à la méthode de déplacement fini [19].

### Références

- [1] J. Westbrook, R. Fleischer]. Intermetallic Compounds: principles and practice. Volume3. JOHN WHLEY & SONS, LTD.
- [2] P. Wachter, H. Boppart, (Eds.), in: Proceeding soft the International Conference On Valence Instabilities, Zurich, Amsterdam, North-Holland, 1982.
- [3] P. Solokha, Curlík, M. Giovannini, N. R. Lee-Hone, M. Reiffers, D .H .Ryan, A. Saccone, J. Solid State Chem. **184**, 2498 (2011).
- [4] I. Curlík, F. Gastaldo, M. Giovannini, A.M. Strydom and M. Reiffers, Acta physica polonica A, Vol. **131** (2017).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [8] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik. **84**, 457 (1927).
- [9] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [10] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [11] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
- [12] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **864**, 136 (1964).
- [14] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, Plenum, NewYork (1985).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [16] G.K.H. Madsen, P. Novak, Phys. Lett. **69**, 777 (2004).
- [17] M. Jamal, M. Bilal, Iftikhar Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, IRelast package. J. Alloys Comp. **735**, 569 (2018).

## Introduction général

---

[18] Atsushi Togo and Isao Tanaka, *Scr. Mater.* **108**, 1 (2015).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>.

[19] K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4063 (1997).

# Chapitre I

**DFT et**

**approximations**

**fondamentales**

### DFT et approximation fondamentales

#### I.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fut le résultat d'un long voyage et commença dans les années 1920. L'apparition de la mécanique quantique poussa les chercheurs pour trouver le formalisme mathématique qui sert à décrire le mouvement d'un système constitué d'ensemble des atomes et des électrons. Schrödinger a réussi à écrire une équation différentielle fondue sur la fonction d'onde. Trouver la solution de l'équation de Schrödinger veut dire trouver la fonction d'onde qui possède toutes les informations reliés à un système. Pour l'atome de l'hydrogène, la résolution de l'équation de Schrödinger a été possible. Cependant, la tâche était plus complexe pour les systèmes ayant grand nombre des électrons et des atomes (problème de N corps) ; la solution exacte qui donne l'expression exacte de la fonction d'onde paraissait difficile, Donc, la découverte de la solution exacte qui donne l'expression exacte de la fonction d'onde est devenue difficile. Lors de cette difficulté, le chemin des solutions approximatives a été introduit. Born et Oppenheimer ont constaté premièrement que le mouvement du noyau est négligeable devant ce de l'électron comme résultat de la grande différence de masse entre le noyau et l'électron. Après, Hartree a introduit l'approximation de l'électron libre basée sur le model de l'électron libre. Slater et Fock ont révisé l'approximation de Hartree parce qu'elle n'avait pas respecté l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Kohn et Hohenberg ont profité de résultats de Thomas et Fermi reliés à l'énergie totale d'un système. Ils ont trouvé une nouvelle méthode fiable et facile en comparaison avec les anciennes approximations basées sur la fonction d'onde. Dans le nouveau schème, la résolution de l'équation de Schrödinger est fondue sur la densité électronique. La fonction d'onde de N corps a été remplacée par N fonction d'onde mono-électronique en introduisant le terme

d'échange-corrélation; il s'agit de l'équation de Kohn-Sham et les orbitales de Kohn-Sham. Le terme d'échange-corrélation a prend le rôle principale dans le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Plusieurs approximations ont été introduites pour bien décrire ce terme.

Dans ce chapitre, nous allons discuter l'appariation des approximations, surtout La théorie de la fonctionnelle de la densité, puisqu'elle est implémenté dans le code WIEN2k utilisé dans ce travail, et les approximations rapportées sur le terme d'échange-corrélation.

### I.2. L'équation de Schrödinger

La fonction d'onde  $\Psi$  est la fonction fondamental décrivant l'état et toutes les propriétés observable d'un système quantique ; atome, molécule, macromolécule ou solide. On l'obtienne en résolvant l'équation de Schrödinger généralisée :

$$\hat{H}\Psi(R, \mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, \mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{I. 1})$$

Dans laquelle  $\hat{H}$  représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps et  $\Psi(R, \mathbf{r}, t)$  représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées (nucléaires  $\mathbf{R} [R_I, I=1, \dots, P]$ , électroniques  $\mathbf{r} [r_i, i=1, \dots, N]$  et du temps  $t$ ) de toutes les noyaux et électrons inclus dans le système.

On peut séparer la fonction d'onde en deux termes, l'une pour l'espace et l'autre pour le temps :

$$\Psi([\mathbf{R}_I], [\mathbf{r}_i], t) = \Psi([\mathbf{R}_I], [\mathbf{r}_i])\Phi(t) \quad (\text{I. 2})$$

On peut donc écrit l'équation de Schrödinger non relativiste, indépendante du temps, comme suit:

$$\widehat{H}\Psi([\mathbf{R}_I], [\mathbf{r}_i]) = E\Psi([\mathbf{R}_I], [\mathbf{r}_i]) \quad (I.3)$$

où  $E$  représente l'énergie totale du système. La fonction d'onde  $\Psi$  doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées électroniques  $\mathbf{r}$ ; la condition requise par le principe d'exclusion de Pauli pour décrire correctement le comportement des électrons. Pour un système composé de  $P$  noyaux de masse  $M_I$  et charge  $Z_I$  décrits par le vecteur de position  $R_I$  et  $N$  électrons de masse  $m$  décrits par le vecteur de position  $r_i$ , l'opérateur Hamiltonien est donné par :

$$\begin{aligned} \widehat{H} = & - \underbrace{\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2}_{\widehat{T}_n} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{\widehat{T}_e} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}}}_{\widehat{V}_{n-n}} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\widehat{V}_{e-e}} \\ & - e^2 \underbrace{\sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{4\pi\epsilon_0 r_{iI}}}_{\widehat{V}_{n-e}} \quad (I.4) \end{aligned}$$

Dans le système des unités atomiques ( $a.u$ ),  $\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$ , l'équation (4) devient:

$$\widehat{H} = - \underbrace{\sum_{I=1}^P \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2}_{\widehat{T}_n} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\widehat{T}_e} + \underbrace{\sum_{I=1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\widehat{V}_{n-n}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\widehat{V}_{e-e}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}}}_{\widehat{V}_{n-e}} \quad (I.5)$$

Où les termes  $\widehat{T}_n$ ,  $\widehat{T}_e$ ,  $\widehat{V}_{n-n}$ ,  $\widehat{V}_{e-e}$  et  $\widehat{V}_{n-e}$  représentent respectivement les opérateurs énergie cinétique nucléaire, énergie cinétique électronique, interaction coulombienne répulsive inter-noyaux, interaction coulombienne répulsive inter-électrons et énergie potentiel des électrons dans le champs du noyaux.  $R_{IJ}$ ,  $r_{ij}$  et  $r_{iI}$  sont les distances noyau-noyau, électron-électron et électron-noyau respectivement. Les opérateurs Laplaciens  $\nabla_I^2$  et  $\nabla_i^2$  comportent des dérivations par rapport aux coordonnées de  $I^{\text{ième}}$  noyau et  $i^{\text{ième}}$  électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste (équation I.3) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants mais



cette tâche n'est réalisable que pour des cas simples comme le cas de l'atome d'hydrogène. On se trouve donc face à un problème de  $N$  corps dans lequel la fonction d'onde de  $N$  électrons dépend de  $3N$  coordonnées spatiales et de  $N$  coordonnées de spin. Par exemple, l'atome d'oxygène possède 8 électrons. Donc, sa fonction d'onde contient  $3 \times 8 + 8 = 32$  variables. Pour stocker cette fonction sur un tableau de 10 valeurs par coordonnées des 8 électrons, il faut  $10^{1 \times 4 \times 8} = 10^{32}$  octets soit  $10^{20}$  To! (si l'on admet que chaque valeur est stockée sur 1 octet). En postulant un moyen de stockage futuriste ayant un débit de 1 To/s, il faudra tout de même 3169 milliards d'années pour écrire la fonction d'onde (sachant que l'univers est vieux d'environ 13,7 milliards) [1]. Lors de cette complexité, les efforts sont concentrés pour trouver les approximations convenables pour avoir les solutions exactes d'une manière numérique. La première tentative a été introduite par Born- Oppenheimer puis l'approximation de Hartree et aussi l'approximation de Hartree-Fock. En suite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité électronique comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

### I.1. Approximations

#### I.2.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

L'origine de l'approximation de Born et Oppenheimer [2] est que le noyau atomique est plus lourd que les électrons dans un atome, en effet, leur mouvement est négligeable devant celui des électrons. Les noyaux se déplacent plus lentement, et par conséquent, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire, i.e., les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient bougés suffisamment pour changer appréciablement l'environnement moléculaire [3]. L'électron bouge dans le réseau périodique des potentiels nucléaires. L'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  est négligeable et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante que

l'on peut utiliser comme origine des énergies. Donc, l'opérateur Hamiltonien s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (\text{I.6})$$

Le nom 'adiabatique' signifie ne pas tenir en compte l'interaction électron-phonon. Malgré l'approximation de Born-Oppenheimer a réussi, à certain limite, à faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger, elle reste insuffisante car elle ignore le couplage noyau-électron et considère les noyaux fixes.

### I.2.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock

Hartree [4] présenta son approximation basée sur l'hypothèse d'électron indépendant. Les électrons sont traités comme des particules discernables. L'idée de cette approximation consiste à trouver les fonctions propres de l'Hamiltonien sous la forme:

$$\Psi = \Psi_1(\mathbf{r}_1)\Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.7})$$

Selon cette approximation, les interactions entre les électrons et les états des spins ne sont pas tenus en compte. Par conséquence, la répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  est surestimée et le principe de d'exclusion de Pauli n'est pas tenu en compte. Fock [5], pour respecter le principe de Pauli, a écrit la fonction d'onde électronique sous forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques respectant l'antisymétrie de la fonction d'onde:

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.8})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation et  $\varphi_i(x_j)$  réfère à la  $i^{\text{ème}}$  valeur spin-orbitale du même électron.  $x_j = (\mathbf{r}_j, \sigma_j)$  désigne les coordonnées spatiales et spinal du  $j^{\text{ème}}$  électron.

L'approximation consiste à écrire la fonction d'onde sous la formule (I.7) a été connu sous le nom 'l'approximation de Hartree-Fock (HF)' ou *self-consistent field (SCF)*, on l'a utilisé pendant longtemps pour calculer la structure électronique des systèmes moléculaires. Elle donne une très raisonnable image pour les systèmes atomiques et donne aussi une bonne description pour les liaisons atomiques malgré l'absence totale des corrélations entre plusieurs corps. La fonction d'onde d'un système à plusieurs corps n'est pas nécessairement bien présentée par un seul déterminant de Slater, ce qui manque alors est la corrélation électronique [3]. L'amélioration de l'approximation HF peut être faite par la combinaison de plusieurs déterminants de Slater, introduire la corrélation en utilisant la théorie de perturbation sur la solution d HF ou corréler les fonctions d'ondes.

### I.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT cherche à résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons s'appuyant sur la densité électronique  $\rho$  au lieu de la fonction d'onde. Son origine revient à Thomas et Fermi à la fin des années 1920, mais elle a pris sa valeur durant les années 1960 grâce aux travaux de P. Hohenberg et W. Kohn [6] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [7] d'autre part. La fonction d'onde d'un système multiélectronique dépend de  $3N$  variables, cependant la densité électronique dépend de trois variables, ce qui sert à gagner beaucoup de temps et aide à traiter les systèmes larges. Tomas et Fermi [8,9] ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de la densité électronique. Ils ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons.

Dirac [10] a corrigé ce défaut en introduisant l'approximation d'échange de la densité électronique.

### I.2.3.1. Théorème de Tomas-Fermi

Thomas (1927) et Fermi (1928) ont donné une prescription pour calculer l'énergie totale d'un système électronique basée uniquement sur la densité électronique. Fermi a considéré les expressions des énergies cinétique, échange et corrélation d'un gaz homogène des électrons pour écrire l'énergie totale, puis il a construit les mêmes quantités pour un système inhomogène comme suit [3]:

$$E_{\alpha}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\alpha}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (\text{I. 9})$$

Où  $\varepsilon_{\alpha}[\rho(\mathbf{r})]$  est la densité d'énergie  $\alpha$  (cinétique, échange et corrélation) calculée localement pour la valeur assumée par la densité à chaque point de l'espace. L'énergie cinétique s'écrit alors [11]:

$$T_{FT} = C_k \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad (\text{I. 10})$$

Avec  $C_k = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10}$  (=2.871 hartree). Ainsi, dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi-Dirac (TFD), l'échange s'écrit [3]:

$$E_x[\rho] = -C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (\text{I. 11})$$

Avec  $C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$  (=0.739 hartree). L'énergie de corrélation peut être écrite sous la forme d'équation (I.9), par exemple, Wigner (1938) proposa la formule suivante [3]:

$$E_c[\rho] = -0.056 \int \frac{\rho(\mathbf{r})^{4/3}}{0.079 + \rho(\mathbf{r})^{1/3}} d\mathbf{r} \quad (\text{I. 12})$$

D'où les constantes numériques sont prises en *au*. L'énergie totale, appelée l'énergie de Thomas-Fermi-Dirac, d'un système électronique inhomogène placé dans un potentiel extérieur  $v_{ext}$  s'écrit [3]:

$$E_{TFD} = C_k \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} + E_c[\rho] \quad (I.13)$$

L'énergie totale s'exprime uniquement en fonction de la densité électronique et la densité lui-même est une fonction de l'espace ; c'est la raison de dire *fonctionnel de la densité*.

### I.2.3.2. Théorème de Hohenberg et Kohn

Plus de trente ans après le théorème de Thomas-Fermi, en 1964, Hohenberg et Kohn [6] ont formulé et prouvé un théorème qui fonde les bases mathématiques du théorème de Thomas-Fermi. Le théorème est divisé en deux parts:

**Premier théorème:** le potentiel extérieur est explicitement déterminé par la densité électronique. Par conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique de la densité. Ainsi, l'état fondamental de la fonction d'onde est déterminé par la densité électronique.

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (I.14)$$

**Deuxième théorème:** en appliquant le principe variationnel [12,13] pour une densité électronique non nul normalisée pour N électrons  $\rho(\mathbf{r})$ . L'énergie variationnel  $E_v$  s'écrit:

$$E_v[\rho] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (I.15)$$

Avec

$$F[\rho] = \langle \Phi[\rho] | T + V_{e-e} | \Phi[\rho] \rangle \quad (\text{I.16})$$

D'où  $\Phi[\rho]$  est la fonction d'onde à l'état fondamentale dans un potentiel ayant la densité électronique de l'état fondamentale,  $\rho_0$ , de sorte que  $E_0 = E_v(\rho_0)$  vérifie pour tout  $\rho_0 \neq \rho$ :

$$E_0 < E_v[\rho] \quad (\text{I.17})$$

La valeur minimale de l'énergie totale est l'énergie exacte de l'état fondamentale qui correspond à la densité électronique de l'état fondamentale.

Il suffit donc de savoir  $F[\rho]$  pour résoudre complètement l'équation de Schrödinger d'un système à plusieurs électrons. Notant que la formule de Hohenberg et Kohn (Eq.16) est universelle indépendante du potentiel extérieur. Elle dépend uniquement de la densité électronique. On l'appelle « *fonctionnelle universelle* ».

### I.2.3.3. Approche de Kohn et Sham

Dans l'approche de Kohn et Sham (KS), l'idée est de trouver un système composé de N électrons indépendants (électrons sans interaction) produit la même densité électronique qu'un système composé de N électrons dépendants (système réel) [14]. L'intérêt est vient de pouvoir savoir exactement l'énergie cinétique du système composé de N électrons indépendants (dite aussi système fictif) en utilisant le théorème de Hartree-Fock. Néanmoins, les deux systèmes n'ont jamais la même énergie cinétique, ce qui manque revient à la contribution du terme de corrélation à l'énergie cinétique qu'il le faut bien tenir en compte. Dans l'approche KS, la fonctionnelle universelle s'écrit:

$$F_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.18})$$

D'où  $T_0[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie cinétique des électrons sans interaction donnée sous la forme:

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \min \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad (\text{I.19})$$

La fonction d'onde minimisant dans l'équation (19) est définie par un déterminant de Slater donné par l'équation (I.7). Donc, l'énergie cinétique peut être écrite sous la forme:

$$T_0[\rho(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{I.20})$$

Les orbitals mono-électroniques  $\varphi_i$  sont les N fonctions propres d'énergie plus basse qui peuvent être obtenues en résolvant les équations de Schrödinger mono-électronique (dite : Orbitals de KS):

$$\hat{H}_{KS} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.21})$$

D'où  $\hat{H}_{KS}$  est l'Hamiltonien mono-électronique ; il s'écrit en fonction du potentiel de KS (appelé potentiel effectif  $v_{KS}$ ), et assure l'égalité entre la densité du système d'électrons sans interactions et l'autre membre du système réel:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.22})$$

$E_H[\rho(r)]$  désigne la fonctionnelle de Hartree:

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{I.23})$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation d'expression inconnue. En effet, l'énergie à l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E_{KS} = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{I.24})$$

Où  $v_{ext}(\mathbf{r})$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux, et celle des noyaux entre eux.

La résolution de l'équation de Schrödinger à N électrons sera faite en résolvant N équations de Schrödinger mono-électroniques. L'application du principe variationnel sur la fonctionnelle de KS conduit à écrire les équations (I.25), (I.26) et (I.27) (dites équations de KS):

$$v_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc} \quad (\text{I. 25})$$

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I. 26})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \quad (\text{I. 27})$$

Le potentiel de KS dépend des solutions des orbitales de KS (équations de Schrödinger mono-électroniques) à travers la densité électronique. La solution de cette équation (équation I.21) doit être atteinte d'une manière auto-cohérente, assurant que la densité utilisée pour calculer le potentiel  $v_{KS}$  est la même que l'autre obtenue en résolvant l'équation (I.27).

L'approche de KS peut être utilisée pour traiter les systèmes à spin polarisé ; on parle alors de l'approche dite de « *Spin Functional Density Theory SDF* ». Il suffit d'écrire la densité électronique sous forme d'une sommation de deux types indépendants ( $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ ). Chaque type est utilisé pour construire les équations de KS. En effet les équations auto-cohérentes de KS deviennent :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS,s}(\mathbf{r}) \right] \varphi_{i,s}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,s} \varphi_{i,s}(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 28})$$

L'indice « s » indique la composante de spin ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ). Le potentiel de KS s'écrit comme suit :



$$v_{KS,s}[\rho(\mathbf{r})] = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc,s}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{I. 29})$$

Avec

$$v_{xc,s} = \frac{\delta E_{xc,s}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} \quad (\text{I. 30})$$

L'équation (I.27) devient :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_s} |\varphi_{i,s}|^2 \quad (\text{I. 31})$$

Où  $N_s$  est le nombre des spins orbitaux occupés par la projection de spin  $s$ . La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit en fonction de la densité électronique totale et la densité de spin-polarisation (magnétisation)  $\zeta$  :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 32})$$

$$\zeta(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 33})$$

Le nombre total d'électrons s'écrit:  $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ . Les deux nombres d'électrons de spins opposés,  $N_{\uparrow}$  et  $N_{\downarrow}$ , ne sont pas égaux obligatoirement. L'énergie totale s'écrit:

$$E_{KS}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = T_0[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{I. 34})$$

Avec

$$T_0[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \langle \varphi_{i,s} | \nabla^2 | \varphi_{i,s} \rangle \quad (\text{I. 35})$$

L'approche de Kohn-Sham permet donc de trouver l'état électronique fondamental en réécrivant exactement l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons sous forme d'une équation auto-cohérente mono-électronique. Une fois le potentiel extérieur déterminé, on peut connaître la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental, et toutes autres propriétés à l'état fondamental (géométrie d'équilibre, module d'élasticité, constant diélectrique etc.). Il ne reste que de trouver des approximations fiables et pratiques pour la fonctionnelle d'échange-corrélation.

### I.2.3.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation

On cherche donc à trouver l'expression du terme d'échange-corrélation. Pour cerner le problème d'échange-corrélation, trois classes d'interactions entre électrons ont été introduites ; la première, c'est l'effet d'échange, dite corrélation de Fermi, vient de l'antisymétrie de la fonction d'onde et du principe de Pauli qui dit que deux électrons de même spin ne peuvent jamais se trouver dans la même position. L'approximation de Hartree-Fock traite cette classe reliée uniquement au spin, sans prendre en compte la charge des électrons. La deuxième classe est la corrélation de Coulomb due à la charge des électrons. Elle est indépendante du spin et reliée à la répulsion des électrons. La troisième classe concerne l'interaction de l'électron avec lui-même (dite *self-interaction*). Une quatrième classe qui doit être prise en charge dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham vient du fait que l'énergie cinétique du système fictif n'est jamais égale à celle du système réel. Plusieurs approximations sur la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été développées pour résoudre l'équation de Kohn-Sham.

### L'approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*) [15] est basée sur la théorie du *liquide électronique homogène*. Ce modèle

n'existe pas en réalité mais il peut être traité théoriquement à haute précision [14]. L'idée principale de cette approximation est de traiter un système électronique général non-homogène comme étant homogène à l'échelle locale. En effet, LDA considère le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale en un point, dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point [16]. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{I.36})$$

Où  $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie d'échange-corrélation par électron) exprimée comme suit :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{I.37})$$

Pratiquement, l'énergie d'échange corrélation dans LDA est calculée via l'équation (I.36), tenant compte du fait que la densité d'énergie d'échange-corrélation est la somme de deux termes :  $\epsilon_{xc}^{LDA} = \epsilon_x^{LDA} + \epsilon_c^{LDA}$  ; la densité d'énergie d'échange  $\epsilon_x^{LDA}$  et la densité d'énergie de corrélation  $\epsilon_c^{LDA}$ . Ces deux termes peuvent être calculés exactement en utilisant les expressions de Dirac (voir l'équation I.11) [10] et Perdew-Zunger [17].

Pour les systèmes magnétiques et *open-shell*, il vaut mieux utiliser la théorie SDFT qui considère que la densité électronique résulte de deux types de spins, *up* et *down*. En effet, le terme d'échange-corrélation devient dépendant de la densité de spin (équation I.30). On parle donc de l'approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation LSDA*) qui consiste à utiliser la densité électronique du spin polarisée dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. L'équation (I.36) devient :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (I.38)$$

Généralement, l'approximation LDA favorise plus les densités électroniques homogènes que celles inhomogènes (exactes). On peut remarquer les tendances suivantes résultantes après avoir appliqué l'approximation LDA :

- i. Surestimation de l'énergie de liaison dans les molécules et ainsi l'énergie cohésive dans les solides.
- ii. La géométrie des systèmes à fortes liaisons (covalente, ionique et métallique) peut être bien définie avec l'approximation LDA ; la longueur de la liaison, les angles entre liaisons, les fréquences de vibration et etc. sont sous-estimés de quelques pourcents en utilisant les paramètres expérimentales. Cependant, pour les systèmes faiblement liés (systèmes qui contiennent des liaisons d'hydrogène ou van der Waals), la longueur de liaison est très courte (over-binding).
- iii. Les propriétés diélectriques comme la constante diélectrique et la constante piézoélectrique sont surestimées jusqu'au 10%.
- iv. LSDA est supérieure que LDA en raison du traitement explicite du spin.

Malgré le succès des approximations LDA et LSDA pour plusieurs systèmes (surtout ceux qui ont une densité électronique uniforme à certain limite), elles ont échoué pour d'autres systèmes ; en effet, beaucoup de propriétés ne sont pas reproduites en utilisant ces approximations (pour plus de détails, voir référence [3]).

### L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour bien décrire l'inhomogénéité de la densité électronique, il faut considérer le gradient de la densité et les dérivatives d'ordres élevés. L'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] F_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \dots] d\mathbf{r} \quad (I.38)$$

Où  $F_{xc}$  est un facteur d'amélioration qui modifie l'expression de l'approximation LDA suite à la variation de la densité au voisinage du point considéré. Cette correction gradient présente une approche semi-locale qui saura difficilement décrire les effets non-locaux. Plusieurs tentatives se sont faites remarqué pour obtenir l'expression de ce facteur. Au début, Gross et *al* [18], et Perdew [19] ont développé une expression du 4<sup>ème</sup> ordre, proportionnelle au carré du Laplacien de la densité. Puis Svendsen et Von Barth [20] ont donné une expression de facteur d'amélioration du sixième ordre. Cette première essaie de trouver une expression pour décrire les effets non-locaux a échoué à trouver l'expression exacte du facteur d'amélioration.

Une autre correction tient en compte l'inhomogénéité de la densité en introduisant le gradient de la densité, et a été nommée l'approximation du gradient généralisé (*Generalised Gradient Approximation GGA*), dans laquelle l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit comme suit:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d\mathbf{r} \quad (I.39)$$

Où  $\epsilon_{xc}^{GGA}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation dans un système d'électrons en interactions mutuelles de densité non uniforme.

Il existe plusieurs types d'approximation GGA, chaque type utilisant ce type de paramétrage pour l'expression de la densité d'énergie d'échange-corrélation. La première GGA a été proposée par Langreth et *al* (1981) [21]. Les versions les plus utilisées sont celles de Perdew [22], Perdew et Wang [23] et Wu et Kohn [24].

### Les corrélations fortes

La DFT standard a échoué à décrire en précision les systèmes contenant les métaux de transitions, les lanthanides et les actinides. Par exemple, les études expérimentales prouvent que les oxydes des métaux de transitions (les isolants de Mott) sont des isolants, alors que la DFT donne un résultat contraire [25]. Pour bien traiter ces systèmes, et généralement les systèmes contenant les orbitales  $d$  et  $f$  (couramment dites: *systèmes fortement corrélés*), on doit aller au-delà de la DFT. Plusieurs approches sont développées pour ces systèmes, tels que l'approche DFT+U et les fonctionnelles hybrides.

#### *L'approche LDA+U*

Les oxydes des métaux de transitions et les alliages d'éléments terres rares sont caractérisés par des orbitales  $d$  et  $f$  bien localisées. Cette localisation conduit à de fortes corrélations on-site : si un électron occupe un état localisé par site particulier, il faut fournir une énergie  $U$  pour placer un deuxième électron au même site. En 1965, Hubbard [26] a cristallisé cette idée au niveau d'un Hamiltonien empirique. L'approche phénoménologique d'Hubbard a été combinée avec des calculs DFT en mixant LDA/GGA avec le terme répulsif on-site de type d'Hubbard. L'expression de la fonctionnelle d'énergie s'écrit comme suit [27]:

$$E_{LSDA+U}[\rho(\mathbf{r}), \{n^\sigma\}] = E_{LSDA}[\rho(\mathbf{r})] + E_{Hub}[\{n^\sigma\}] - E_{DC}[\{n^\sigma\}] \quad (I.40)$$

Où  $\{n^\sigma\}$  est l'ensemble des nombres d'occupations orbitales des états  $f$  avec spin  $\sigma$ .  $E_{LSDA}$  est la fonctionnelle d'énergie de l'approximation LSDA.  $E_{Hub}$  est le terme qui contient l'Hamiltonien de Hubbard pour modéliser les états corrélés, et  $E_{DC}$  est le terme nommé "*double counting energy*" (DC) qui modélise la contribution des électrons corrélés à l'énergie calculée via DFT comme approximation du champ moyen pour  $E_{Hub}$ . Il y a plusieurs méthodes au choix pour calculer le terme  $E_{DC}$  : *Around Mean-Field (AFM)* [28], *Self-*

*Interaction Correction (SIC)* [29], *Hubbard-Mean-Field (HMF)* [30] et *Fully Localized* [31].

Pour décrire l'énergie des interactions on-site, on utilise deux paramètres ; le premier est dit "constant de Coulomb U", et le deuxième est dite "constant d'échange J". Ces deux paramètres peuvent être calculés par la DFT [32]. Pour planifier un calcul DFT+U, il existe deux méthodes : l'une dite de (Liechtenstein et al [33]), utilise les deux paramètres U et J comme deux corrections indépendants, et l'autre, dite de (Dudarev et al [34]), utilise les deux paramètres pour construire le constant effectif de Coulomb ( $U_{eff} = U - J$ ). Le constant effectif de Coulomb peut être calculé avec le code Wien2k [35] selon la méthode nommée "*Constrained DFT*" proposée par Anisimov et al [30]. Dans notre travail, On a utilisé l'approche LDA+U implémentée dans le code Wien2k après avoir calculer le constant effectif de Coulomb par la méthode d'Anisimov.

### Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides [36] combinent l'échange exact de Hartree-Fock (HF) avec une fonctionnelle DFT (LDA/GGA). Par exemple, dans la fonctionnelle hybride de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE0) [37], l'expression de l'énergie d'échange-corrélation d'un système peut être donnée par:

$$E_{xc}^{PBE0}[\rho] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \frac{1}{4}(E_x^{HF}[\psi_{sel}] - E_x^{PBE}[\rho_{sel}]) \quad (I.41)$$

Où,  $\psi_{sel}$  et  $\rho_{sel}$  représentent la fonction d'onde et la densité électronique correspondante des électrons sélectionnés (sel) respectivement. Dans cette fonctionnelle, on trouve une fonctionnelle d'échange-corrélation GGA dérivée à partir de la densité électronique totale avec une fraction d'échange GGA remplacée par une fraction HF pour les électrons sélectionnés uniquement. Une autre fonctionnelle a été rapportée par Becke [36] dans laquelle l'expression d'échange-corrélation s'écrit comme suit:

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{B3PW91}[\rho] &= E_{xc}^{LDA}[\rho] + 0.2(E_x^{HF}[\psi_{sel}] - E_x^{LDA}[\rho_{sel}]) \\
 &+ 0.72(E_x^{B88}[\rho] - E_x^{LDA}[\rho]) \\
 &+ 0.81(E_c^{PW91}[\rho] - E_c^{LDA}[\rho]) \quad (I.42)
 \end{aligned}$$

Où,  $E_x^{LDA} = E_x^{Dirac}$  [10],  $E_c^{LDA} = E_c^{PW92}$  est la fonctionnelle d'énergie de corrélation de Perdew et Wang [38],  $E_x^{B88}$  est la fonctionnelle d'énergie d'échange GGA proposée par Becke en 1988 [39], et  $E_c^{PW91}$  est la partie de GGA du fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang [40]. Les trois paramètres dans l'équation (I.42), 0.2, 0.72 et 0.81, sont choisis pour reproduire les données expérimentales thermodynamiques [36].

Dans ce travail, on a utilisé un troisième type de fonctionnelles hybrides, implémenté dans le code WIEN2k proposé par Moreira *et al* [41]. L'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation est similaire à celle donnée par l'équation (I.41), sachant que les termes PBE sont remplacés par des termes LDA;

$$E_{xc}^{Fock-\alpha}[\rho] = E_{xc}^{LDA}[\rho] + \alpha(E_x^{HF}[\psi_{sel}] - E_x^{LDA}[\rho_{sel}]) \quad (I.43)$$

Avec  $E_c^{LDA} = E_c^{PW92}$  et  $0 < \alpha \leq 1$ .

### I.4.3.5. Problème de valeur propre

Dans les méthodes tous-électrons, le problème de valeur propre (équation I.21) est résolu pour tout les états occupés  $i$  mais, est soumis généralement à des conditions aux limites différentes. Trois types d'électrons autour du noyau peuvent exister [42] (voir la figure.1) : électrons de cœur, électrons de valence, et un troisième type dite 'électrons semi-cœur' où quelques éléments chimiques contiennent des états intermédiaires entre les états de bande et les autres de cœur (comme les états  $p$  des premiers métaux de transition). Ces états doivent avoir un traitement particulier pour d'éviter les énormes erreurs de calcul sur l'énergie totale, les forces et les phonons résultants étant alors considérés comme états de



cœur. Les électrons de cœur ont des énergies propres inférieures au niveau de Fermi d'au moins quelques Rydbergs, et le potentiel dans lequel ils sont soumis, a une symétrie sphérique ; les fonctions d'onde ne se chevauchent pas avec les atomes voisins. Dans ce cas, le problème des états propres est résolu en appliquant les conditions aux limites d'un atome isolé, fait par une méthode de 'shooting'. Les électrons de valence forment les bandes électroniques et le problème de valeur propre est résolu à l'aide des conditions aux limites de Bloch (voir la section suivante). L'état propre est classé sous l'indice de bande  $v$  et le vecteur de Bloch tridimensionnel  $\mathbf{k}$  dans la première zone de Brillouin ( $i\epsilon\{\mathbf{k}v\}$ ) ; En effet, la densité de charge électronique est décomposée en trois termes comme le montre l'équation

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{val}(\mathbf{r}) + \rho_{sc}(\mathbf{r}) + \rho_{core}(\mathbf{r}) \quad (I.44),$$

Où la densité des électrons de cœur a une symétrie sphérique. Les densités de charge sont calculées selon l'équation (27). Les fonctions d'onde et les énergies des états de cœur donnent accès aux quantités hyperfines comme le décalage isomère, les champs hyperfines, le gradient de champ électrique, et les transformations chimiques au niveau du cœur [42].

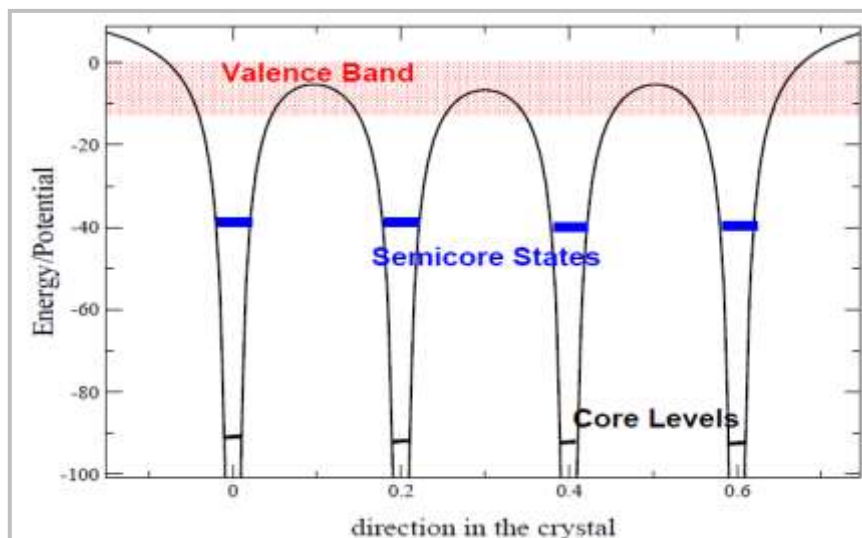


Figure 1: Représentation schématique des positions énergétiques des électrons de valence, semi-cœur et cœur dans un potentiel périodique [42].

Il existe de nombreuses façons de résoudre les équations de KS pour les électrons de valence. Fréquemment, une méthode variationnelle est choisie, dans laquelle une fonction d'onde  $\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r})$  de vecteur de Bloch  $\mathbf{k}$  et indice de bande  $\nu$ , est développée comme une combinaison linéaire des fonctions de base  $\varphi_i(\mathbf{k}, \nu)$

$$\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N c_{\mathbf{k}\nu}^n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{I.45})$$

satisfaisant les conditions aux limites de Bloch.  $c_{\mathbf{k}\nu}^n$  sont les coefficients de développement, et  $N$  le nombre de fonctions de base prises en compte. En utilisant ce développement, le problème de valeur propre

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}\nu}\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.46})$$

devient un problème algébrique de valeur propre de dimension  $N$ .

$$[H(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\mathbf{k}\nu}S(\mathbf{k})]c_{\mathbf{k}\nu} = 0 \quad \forall \mathbf{k} \in \text{BZ} \quad (\text{I.47})$$

pour les coefficients de développement  $c_{\mathbf{k}\nu}^n$  correspondants aux énergies propres  $\varepsilon_{\mathbf{k}\nu}$ . Les matrices de chevauchement  $S$  et Hamiltonien  $H$  sont symétriques réels où hermitiens, dépendamment du point de symétrie de la structure atomique. Si les fonctions de base sont ortho-normales, c.à.d.  $\langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle = \delta^{n,n'}$ , la matrice de chevauchement définie par

$$S^{n,n'}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega} \varphi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \varphi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3r \quad (\text{I.48})$$

devient diagonal,  $S^{n,n'}(\mathbf{k}) = \delta^{n,n'}$ , et le problème de valeur propre généralisé (équation 47) devient un type standard.  $\Omega$  est le volume de la maille élémentaire.

Généralement, le problème de valeur propre généralisé peut être réduit en un problème standard en utilisant la décomposition de Cholesky. Il est possible de montrer que (voir la référence [43]) toute matrice définie hermitienne et positive peut être décomposée en un produit matriciel de la matrice triangulaire inférieure contenant des éléments diagonales positives seulement, et leur

transposés. La matrice de chevauchement s'écrit  $S = LL^{tr}$ . Donc, l'équation (I.47) devient

$$H\mathbf{c}_i = \varepsilon_i LL^{tr} \mathbf{c}_i \quad (\text{I.49})$$

multipliant la partie gauche par  $L^{-1}$ , l'équation (I.49) devient

$$P\mathbf{x}_i = \varepsilon_i \mathbf{x}_i \quad (\text{I.50})$$

avec  $P = L^{-1}H(L^{-1})^{tr}$  et  $\mathbf{x}_i = L^{tr} \mathbf{c}_i$ . Donc, le problème de valeur propre généralisé est réduit à un problème simple.

### I.4.3.6. Le cycle auto-cohérent

La résolution des équations de Kohn et Sham commence par le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire (équation I.45), puis on passe à la détermination des coefficients de développement pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. A l'aide des points de symétrie de la première zone de Brillouin, la tâche devient plus simple.

Comme nous l'avons mentionné plus tôt, la résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative à l'aide d'un cycle auto-cohérent. La figure.2 [44] représente l'organigramme des solutions de l'équation de KS. La solution commence par une densité d'essais construite par une superposition des densités atomiques,  $\rho^i$ , pour la première itération. Il passe après par la construction du potentiel (potentiel effectif;  $V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc}$ ) en employant l'une des approximations discutées précédemment. Après, les équations de Kohn-Sham linéarisées peuvent être résolues en utilisant le potentiel déjà construit. Donc, les orbitales de KS occupés sont déterminés. S'appuyant sur l'équation (I.31), on obtient une nouvelle densité électronique,  $\rho^f$ . Ce processus gardé, on calcule d'une manière répétitive jusqu'à la convergence de cycle auto-cohérent qui va être atteint quand  $\rho^i = \rho^f$ , sinon, une nouvelle densité sera construite en

## DFT et approximations fondamentales

mélangeant  $\rho^i$  et  $\rho^f$ . Une fois la convergence atteinte, on peut calculer les différentes grandeurs physiques (Energie, forces, ...).

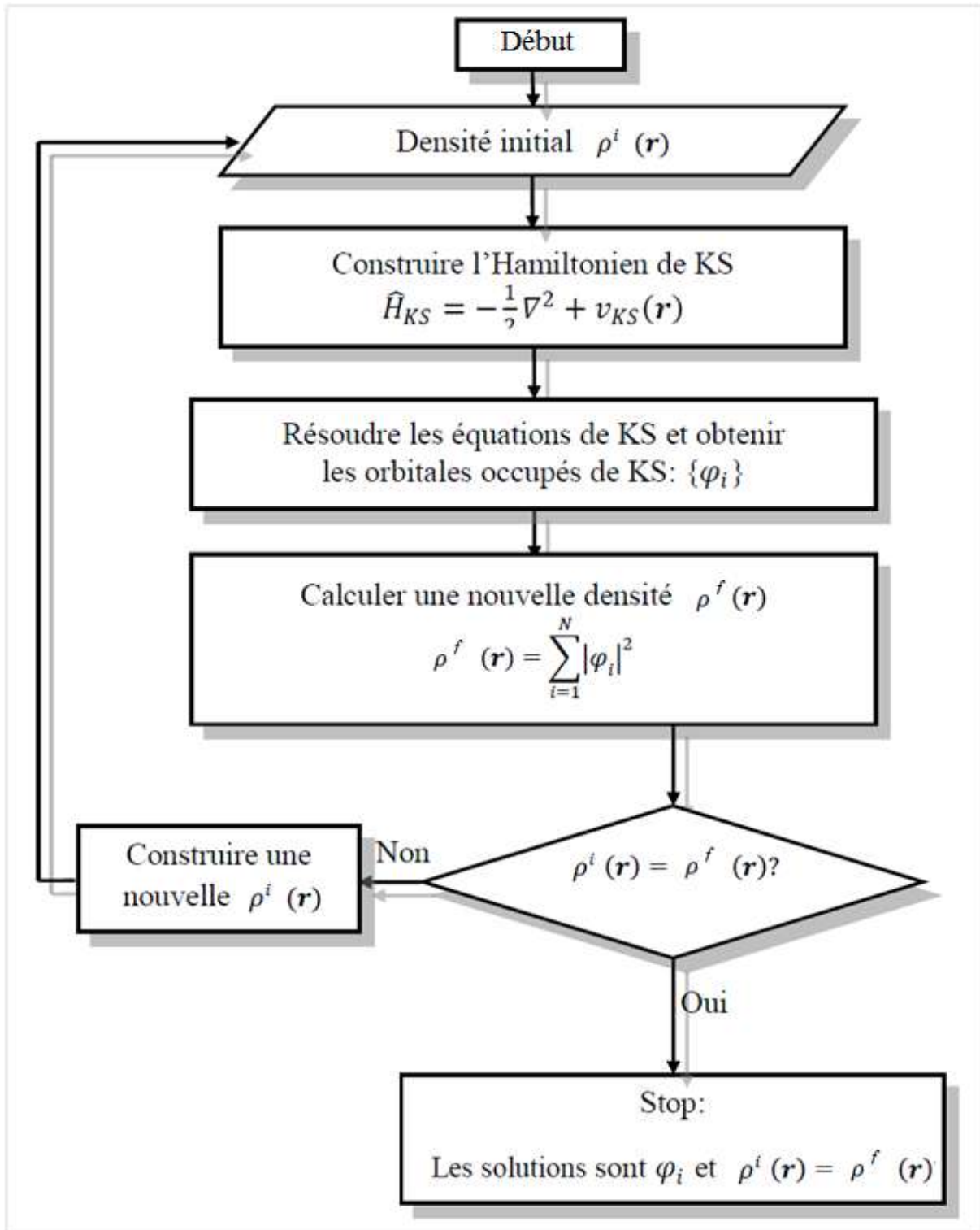


Figure 2: Organigramme de resolution des équations de Kohn-Sham.

### I.4.3.7. Théorème de Bloch

Afin d'implémenter une solution aux équations de KS, il faut d'abord caractériser le type de système à l'état solide que l'on souhaite résoudre. On doit introduire le concept de cristal comme un réseau ordonné d'atomes, invariant sous translation par vecteurs de la maille primitive. L'ensemble de tous les multiples entiers des vecteurs de la maille primitive forment le réseau de Bravais périodique et fini,

$$\Lambda = \{n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \mid n_i \in \mathbb{Z}\} \quad (\text{I.51})$$

On peut construire un réseau de Bravais en utilisant deux constituants: la maille primitive et, sa translation par les multiples entiers des vecteurs de la maille primitive  $\mathbf{a}_i$ . Les positions atomiques et les vecteurs de translation sont donc les éléments du réseau de Bravais. La maille primitive elle-même est une approximation d'un cristal massif. Cette symétrie peut être bien exploitée en appliquant le théorème de Bloch [45] pour simplifier largement les calculs de la fonction d'onde dans les systèmes périodiques.

*Théorème de Bloch:* Si l'Hamiltonien est invariant sous une translation par  $R$ , la fonction d'onde peut être écrite sous la forme de Bloch,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.52})$$

Où  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est fonction périodique qui a la même périodicité que l'Hamiltonien,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , et la quantité «  $\mathbf{k}$  » désigne le vecteur d'onde de Bloch (une quantité conservée sous translation par les vecteurs du réseau réciproque). La *zone de Brillouin* (maille primitive du réseau réciproque) contient toutes les informations pour l'intervalle de  $\mathbf{k}$ , par conséquent, la fonction d'onde peut être complètement calculée dans la première zone de Brillouin.

La fonction d'onde des électrons infinis dans le réseau de Bravais peut être calculée comme fonction d'onde dans la maille élémentaire, multipliée par une phase caractérisée par  $\mathbf{k}$  à travers la première zone de Brillouin. Les électrons infinis sont transférés à un groupe de valeurs continues infinies  $\mathbf{k}$  qui doivent être échantillonnés dans la première zone de Brillouin ; Heureusement, l'énergie, et ainsi la fonction d'onde sont variées doucement par  $\mathbf{k}$  [46] permettant un échantillonnage de  $\mathbf{k}$  dans la première zone de Brillouin pour représenter exactement la fonction d'onde d'un cristal infini.

### I.5. Conclusion

Dans la théorie de la densité fonctionnelle, la fonction d'onde multiélectronique a été contournée complètement en faveur de la densité électronique. Grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn, l'énergie de l'état fondamentale d'un système dépend uniquement de la densité électronique, c'est-à-dire, l'énergie totale est une fonctionnelle de la densité électronique ; Par conséquent, on peut appliquer le principe variationnel pour minimiser l'énergie par rapport à la densité électronique. Le problème de cette technique est de connaître la formule de la fonctionnelle d'énergie. Pour cela, on peut utiliser l'approximation de la densité local (LDA) comme un premier pas, dans lequel, on assume que l'énergie dépend localement de la densité de la même manière qu'un gaz d'électrons uniforme. Prenant en compte le nature gradient de la densité, on peut utiliser l'approximation du gradient généralisé (GGA) ; Cependant, la fonctionnelle d'énergie exacte reste inconnue et constitue un grand problème dans la physique computationnelle de la matière condensée.

Traditionnellement, Hartree-Fock et ses descendants étaient considérés plus fiables que la DFT, mais cela a changé récemment après que les techniques de la DFT sont devenues plus raffinées. La découverte des méthodes au-delà de la DFT a contribué à l'enrichissement de la DFT. Les approches DFT+U et fonctionnelle hybride aident à traiter les systèmes dans lesquels la simple DFT a

## **DFT et approximations fondamentales**

---

échoué. Alors que dans les calculs de type Hartree-Fock, on doit garder une trace des coordonnées spatiales et de spin de tous les électrons, la DFT offre l'avantage de ne travailler qu'avec une seule fonction d'une seule coordonnée spatiale ; c'est pour cette raison que la DFT n'a cessé de gagner en popularité.

### Références

- [1] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik. **84**, 457 (1927).
- [3] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods , Cambridge University Press UK (2006).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [5] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev **864**, 136 (1964).
- [7] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [8] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
- [9] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [10] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. **26**, 376 (1930).
- [11] C. H. Hodge. Can. A. Phys. **51**, 1128 (1973).
- [12] R. K. Nesbet, Variational Principles and Methods in Theoretical Physics and Chemistry, New York, Cambridge University Press (2003).
- [13] H. Eschrig, The Fundamentals of Density Functional Theory, Institute for Solid State and Materials Research Dresden and University of Technology Dresden.
- [14] G. Robert Parr, W. Yang, Oxford University Press (1994). ISBN 978-0-19-509276-9. OCLC 476006840. OL 7387548M.
- [15] R. M. Dreizler, J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (1985), Plenum, NewYork.
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [17] J. P. Perdew, Zunger. A, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [18] E. K. U. Gross, R. M. Z. Dreizler, Phys. A. **302**, 103 (1981).



- [19] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665 (1985).
- [20] P. S. Svendsen, U. Von Barth, Phys. Rev. B. **54**, 17402 (1996).
- [21] D. C. Lagreth, M. J. Mehl, Phys. Rev. Lett. **47**, 446 (1981).
- [22] J. P. Perdew, Academie Verlag, Berlin, **11**(1991).
- [23] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [24] Z. Wu, R. E. Cohen, Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006).
- [25] J. de Boer, E. Verway, Proc. Phys. Soc. Lond, Ser. A **49**, 59 (1937).
- [26] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London. **285**, 542 (1965).
- [27] B. N. Harmon, V. P. Antropov, A. I. Liechtenstein, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, J. Phys. and Chem. Solids **56**, 1521 (1995).
- [28] M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994).
- [29] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).
- [30] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [31] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B **74**, 155108 (2006).
- [32] B. Himmetoglu, F. Floris, S. Gironcoli, M. Cococcioni, Int. J. Quantum Chemistry **114**, 14 (2014).
- [33] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, 5467 (1995).
- [34] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [35] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [36] A.D. Becke, J. Chemical Physics **98**, 5648 (1993).
- [37] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **110**, 5029 (1999).

- [38] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [39] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [40] 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 (1993).
- [41] I. de P. R. Moreira, F. Illas, and R. L. Martin, Phys. Rev. B **65**, 155102 (2002).
- [42] J. Grotendorst, S. Blugel, D. Marx (Eds.). *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, Vol. **31**, pp. 85-129, (2006). ISBN 3-00-017350 1.
- [43] D. J. Singh, L. Nordström, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. (2006). doi:10.1007/978-0-387-29684-5.
- [44] E. Nakamachi, Y. Uetsuji, H. Kuramae, K. Tsuchiya, H. Hwang, *Process Crystallographic Simulation for Biocompatible Piezoelectric Material Design and Generation. Archives of Computational Methods in Engineering*, 20(2), 155–183 (2013). doi:10.1007/s11831-013-9084-6.
- [45] Kittel, Charles . *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley (1996). ISBN 0-471-14286-7.
- [46] R. Smoluchowski L. P. Bouckaert and E. Wigner. Phys. Rev. **50**, 58 (1936).

# **Chapitre II**

**La méthode LAPW et  
le code de calcul  
WIEN2k**

### La méthode LAPW et le code WIEN2K

#### II.1. Introduction

Les propriétés des matériaux tels que, la stabilité relative, les liaisons chimiques, la relaxation des atomes, les transitions des phases, les propriétés électriques, les propriétés mécaniques, les propriétés optiques, le comportement magnétique ... etc., sont reliées à la structure électronique. Celle dernière est gouvernée par la mécanique quantique. Dans les solides, la résolution de l'équation de Schrödinger offre l'accès principal pour savoir la structure électronique. Jusqu'à maintenant, la solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour un moment angulaire nul  $l=0$ . Dans les autres cas, la résolution de l'équation de Schrödinger est faite par des méthodes numériques et approximatives, à l'aide de modèles de potentiels [1]. Dans le chapitre précédent, on a vu comment le problème de plusieurs électrons et noyaux est réécrit sous forme d'équations de Kohn-Sham; une série d'équations mono-électroniques. En effet, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à la résolution des équations de KS. Bien que plusieurs méthodes et approches aient été introduites, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées [2] (LAPW) est l'une parmi les plus précises [3] grâce à sa flexibilité pour décrire les électrons au voisinage et loin du noyau atomique. L'idée de la méthode LAPW commença lors de la naissance de la méthode des ondes planes augmentées [4] (APW), basée sur la répartition de l'espace, occupé par un matériau, en deux régions, une région appelée *Sphère Muffin-Tin*, dans laquelle le noyau occupe le centre et les électrons bougent autour de lui et les sphères MT ne se chevauchent pas, et une région hors de la sphère MT, située entre deux sphères MTs ou plus, dite *région interstitielle*. Pour décrire les fonctions d'ondes, les potentiels et les densités électroniques dans chaque région, des fonctions de bases appropriées sont utilisées. A l'intérieur de la sphère MT, les fonctions de bases sont des fonctions radiales multipliées par des harmoniques

sphériques, tandis qu'à l'extérieur les fonctions de bases sont des ondes planes augmentées. LAPW eu sa place après les tentatives d'amélioration des fonctions de bases de la méthode APW pour annuler les difficultés de calcul rencontrés, et avoir plus de flexibilité aux limites séparant les deux régions. Dans la méthode LAPW, à l'intérieur de la sphère MT, les fonctions de bases sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivés par rapport à l'énergie.

Dans le même sens, le développement des machines et des techniques numériques de calcul sert à construire des codes pour réduire le temps de calcul et rendre la résolution des équations de KS réalisable et facile même pour les systèmes larges et complexes.

Dans ce chapitre, on va concentrer sur la méthode LAPW et le code de calcul WIEN2k [5], dans lequel elle a été implémentée.

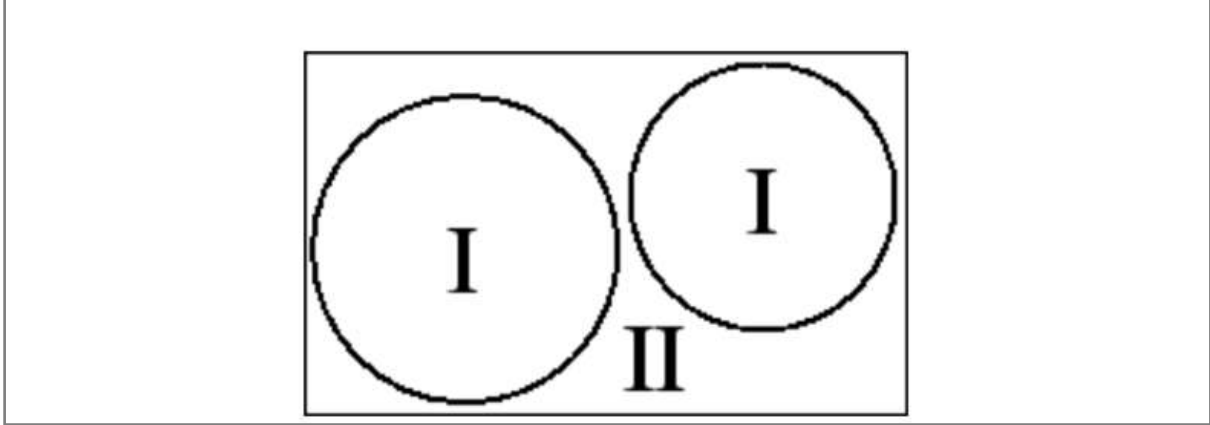
### **II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)**

L'origine de la méthode des ondes planes augmentées (LAPW: Linearised Augmented Plane Wave) provient fondamentalement de la méthode des ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [4]. Andersen [2] et autres [6] ont développé la méthode APW en trouvant un formalisme de linéarisation de la méthode de Slater. L'idée est basée sur le développement de la fonction d'onde en ondes planes ou en séries de Fourier.

#### **II.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)**

Dans la méthode APW, Slater a stipulé que les électrons éloignés des noyaux étaient libres et, par conséquent, ils peuvent être décrits par des ondes planes ; Par contre, les électrons proches des noyaux sont liés fortement ; Alors, leurs comportements sont semblables à celui d'un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions de type atomique. Cette considération est le principe de la méthode APW qui est basé sur la division de

l'espace en deux régions (voir Figure.3); une région sphérique proche du noyau atomique (centrées dans les sites atomiques) dite sphère *Muffin-Tin* (MT) , et une région inoccupée par les sphères MT dite *interstitielle*. À l'intérieur des sphères MTs, le potentiel a une symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales ; alors que le potentiel à la région interstitielle est constant.



**Figure 3: Répartition de l'espace; région sphérique I et une région interstitielle II. Les sphères MTs ne doivent pas se chevaucher et leurs rayons ne sont pas nécessairement égaux.**

Si  $R$  est le rayon de la sphère MT, le potentiel peut être écrit comme suit,

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(r), & r < R \\ \text{constant}, & r > R \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

$V(r)$  est le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions de base sont définies comme suit:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}}, & r > R \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}), & r < R \end{cases} \quad (\text{II. 2})$$

Où,

$\Omega$ : Le volume de la cellule unitaire.

$C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{lm}$ : Les coefficients de développement.

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques.

$\mathbf{G}$ : Le vecteur du réseau réciproque.

$\mathbf{k}$ : Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouin.

La fonction  $U_l(\mathbf{r})$  est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r, E_l) = 0 \quad (\text{II. 3})$$

Où,  $E_l$  sont les paramètres d'énergies (appelés aussi les coefficients variationnels de la méthode APW), et  $V(r)$  la composante sphérique du potentiel  $V(\mathbf{r})$  à l'intérieur de la sphère MT. Les fonctions radiales sont définies par l'équation (II.3), sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [6]. Cela peut être montré à partir de l'équation de Schrödinger en écrivant l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II. 4})$$

Où,  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales correspondent aux énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

En prenant le centre de la sphère MT comme origine, la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT peut être réalisée en écrivant les coefficients  $A_{lm}$  des sphères MTs en fonction des coefficients des ondes planes  $C_G$  de la région interstitielle,

$$A_{lm} = \frac{\pi i^l}{\Omega^2 U_l(\mathbf{R})} \sum_{\mathbf{G}} C_G j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{II. 5})$$

Où  $j_l$  est la fonction de Bessel.

D'après Slater, les solutions de l'équation de Schrödinger sont des ondes planes (s'il s'agit d'un potentiel constant) ou fonctions radiales dans le cas d'un potentiel MT (potentiel sphérique). Par conséquent, un problème de séparation des solutions est produit à la surface de la sphère MT. De plus, puisque le paramètre  $E_l$  (avec  $E_l$  égale à la bande d'énergie indiquée par  $\mathbf{G}$ ) n'est pas fixé dans l'équation de  $\varphi(\mathbf{r})$ , l'obtention des valeurs propres par une seule diagonalisation est impossible car l'Hamiltonien  $H$  devra dépendre non

seulement de  $\mathbf{k}$ -points, mais de  $E_l$  aussi. L'inconvénient majeur de la méthode APW apparait quand  $U_l(\mathbf{r}, E_l)$  devient nul. Ceci est souvent appelé le problème d'asymptote.

Avant 1975, et dans le but de contourner les problèmes rencontrés, plusieurs tentatives pour modifier la méthode APW ont été rapportées. Bross [7] et autres [8] ont proposé une méthode APW modifiée dans laquelle plusieurs fonctions radiales, ont la même dérivée logarithmique, et sont reliées aux ondes planes, prenant en compte la continuité de la valeur et du premier dérivé de la fonction d'onde. Cette Approche est similaire à la méthode LAPW et permet de déterminer tout les bandes d'énergies par une seule diagonalisation. Andersen a élargi ce travail en introduisant la méthode LAPW.

### II.2.2. La méthode (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r}, E_l)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$ , multipliées par les harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . La dérivé de  $U_l$  par rapport à l'énergie doit satisfaire la condition,

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} \mathbf{r} \dot{U}_l(\mathbf{r}, E_l) = \mathbf{r} U_l(\mathbf{r}, E_l) \quad (\text{II. 6})$$

$$\dot{U}_l = \frac{\partial U_l}{\partial E_l} \quad (\text{II. 7})$$

On obtient donc l'équation des fonctions de base de la méthode LAPW,

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}}, & \mathbf{r} > \mathbf{R} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} < \mathbf{R} \end{cases} \quad (\text{II. 8})$$



Où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation,  $B_{lm}$  sont les coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$ , de même façon que les coefficients  $A_{lm}$  correspondant à la fonction  $U_l(\mathbf{r})$ .

Pour la zone interstitielle, les fonctions de base sont des ondes planes, comme dans la méthode APW, alors que, dans les sphères MT, les fonctions de base dépendent de  $U_l$ , et ainsi de  $\dot{U}_l$ . Les fonctions radiales peuvent être écrites sous la forme suivante (basée sur le développement de Taylor),

$$U_l(\mathbf{r}, E) = U_l(\mathbf{r}, E_l) + [E - E_0]\dot{U}_l(\mathbf{r}, E_0) + o([E - E_l]^2) \quad (\text{II. 9})$$

avec,

$$\dot{U}_l(\mathbf{r}, E_0) = \frac{\partial U_l(\mathbf{r})}{\partial E} \quad (\text{II. 10})$$

Le terme  $o([E - E_l]^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

Dans la méthode LAPW, même si  $U_l$  est nulle à la surface de la sphère MT,  $\dot{U}_l$  n'est pas nulle. Donc, le problème d'asymptote est éliminé définitivement et la continuité de la fonction d'onde est assurée. Notons que, par rapport à la méthode APW, les erreurs quadratiques sont de l'ordre  $[E - E_l]^2$  et  $[E - E_l]^4$  sur les fonctions d'ondes et les bandes d'énergies respectivement. Malgré cette incertitude, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. On rappelle que dans la méthode APW, on doit calculer l'énergie pour chaque bande; par conséquent, le temps de calcul est certainement réduit en utilisant la méthode LAPW.

### II.2.3. Développement en orbitales locales

Selon la répartition dans l'espace, deux types d'électrons entourant le noyau atomique, existent : les électrons de cœur, entièrement localisés dans la sphère MT, sont appelés états de cœur, et les électrons de valence, existant en

dehors de la sphère MT et se liant à d'autres atomes. Cependant, pour de nombreux éléments, les électrons ne peuvent pas être clairement distingués de cette manière. Certains états ne sont pas contenus dans les états de cœur, et se trouvent pas dans les états de valence, et sont, par conséquent, appelés états de semi-cœur. Ils ont le même nombre quantique angulaire  $l$  que les états de valence mais leur nombre quantique principal  $n$  est inférieur similairement aux métaux de transition [9] et les lanthanides [10] (éléments 4f). Il est donc difficile d'utiliser une seule valeur d'énergie  $E_l$  pour déterminer les états ayant la même valeur de  $l$ . Ce problème est contourné en introduisant des orbitales locales (Local Orbitals: LO).

### **La méthode LAPW+LO**

Pour bien décrire les états semi-cœur, Singh [11] a introduit la méthode des ondes planes augmentées, plus orbitales locales (notée 'LAPW+LO'). A l'intérieur des sphères MT, les orbitales locales (LO) sont sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes (par exemple, les énergies des orbitales  $3s$  et  $4s$ ) et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions,

$$\varphi^{LO}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_{2,l})] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.11})$$

Les coefficients  $C_{lm}$ ,  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont de même nature et, sont déterminés selon les conditions requises pour normaliser  $\varphi^{LO}$ , qui a une valeur nulle et ainsi, décroissante au limite de la sphère. Cette modification a permis une amélioration de la méthode LAPW et a contribué à diminuer l'erreur commise dans le calcul des bandes de valence et de conduction.

### **La méthode APW+lo**

Sjöstedt et al. [12] ont amélioré la méthode APW en combinant ses avantages avec celles de la méthode LAPW+LO. Dans cette méthode, notée 'APW+lo', Le problème de la dépendance en énergie de l'ensemble des

fonctions de base a été résolu. Elle utilise une base indépendante de l'énergie, comme était la méthode LAPW+LO, et une base APW standard mais pour une  $U_l(\mathbf{r}, E_l)$  à une énergie  $E_l$  fixée pour garder le problème des valeurs propres linéaire. Puis, on ajoute les nouveaux orbitaux locaux pour avoir suffisamment de flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Les orbitales locales (lo) dans la méthode APW + lo à l'intérieur de la sphère MT sont définies comme suit:

$$\varphi^{lo}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r}, E_{1,l})] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 12})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit bien les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou les atomes ayant une petite taille de sphère, avec la base APW+lo ; le reste est décrit avec une base LAPW [13].

### II.2.4. Concept de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW est l'une des méthodes les plus précises utilisée pour résoudre les équations de KS dans un système cristallin. Cette méthode est la forme générale de la méthode LAPW. Elle s'appuie sur la répartition de la maille élémentaire en deux régions : interstitielle et sphères MT. Les deux régions n'utilisent pas les mêmes groupes de fonctions de bases pour les fonctions d'ondes, la densité électronique et le potentiel cristallin, puisque les fonctions d'ondes proches du noyau atomique demeurent de type atomique même dans un cristal, alors qu'elles sont de type onde plane entre les atomes.

Selon la méthode FP-LAPW, le potentiel cristallin ne suit aucune forme d'approximations, et ça c'est la source de son nom « *full potential* » [6]. Il s'écrit comme suit :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}), & \text{à l'intérieur} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, & \text{à l'extérieur} \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

### II.2.5. Rôle de l'énergie de linéarisation $E_l$

Comme on a mentionné précédemment, les erreurs quadratiques sur la fonction d'onde (et la densité de charge) sont  $o([E - E_l]^2)$ , et sur les bandes d'énergies elles sont  $o([E - E_l]^4)$ . Pour atteindre des résultats d'incertitudes raisonnables, on doit fixer  $E_l$  près des centres des bandes. Cela peut être fait en, calculant les moments appropriés de la densité des états et, utiliser l'ordre des erreurs connus pour optimiser  $E_l$ . Sinon, on doit calculer l'énergie totale pour plusieurs choix de  $E_l$  et sélectionner le choix correspond à l'énergie la plus basse. Ces deux stratégies donnent des résultats pour plusieurs cas et échouent pour plusieurs autres. L'échec revient à la présence des états semi-cœur (semi-core states) dans plusieurs éléments tels que: les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides.

Selon la méthode LAPW, à l'intérieur de la sphère MT, les fonctions d'augmentation  $U_l Y_{lm}$  et  $\dot{U}_l Y_{lm}$  sont orthogonales pour toutes les états de cœur. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement que pour les états triviales lorsqu'il n'y a pas des états de cœur avec la même valeur de  $l$ . En conséquence, une composante parasite de l'état de cœur élevé (*high lying core state*) peut exister dans les fonctions d'onde de valence, calculées avec la méthode LAPW. Les effets de cette orthogonalité inexacte sur les états de cœur entiers dans la méthode LAPW varient de négligeables à sévères, et sont sensibles au choix de  $E_l$  [14].

Dans le cas le plus sévère, il y a un chevauchement suffisant entre les fonctions LAPWs et l'état de cœur dans laquelle un état de cœur mal convergée apparaît dans le spectre [15]. Ce parasite (appelé *ghost band*) se produit au dessus de la valeur propre de l'état de cœur et souvent dans la partie de valence du spectre, puisque les fonctions radiales avec  $E_l$  ne sont pas bien étudiées pour la représentation de la fonction d'onde de semi-cœur [14].

La solution idéale du problème, dite « *ghost band* », est l'utilisation de l'extension orbitale locale; cela fournit un traitement précis pour les états de cœur et de valence dans une seule fenêtre d'énergie en ajoutant une liberté variationnelle additionnelle pour le moment angulaire  $l$  sélectionné. Dans le cas où cette option n'est pas disponible dans un tel code, la meilleure solution est de choisir les rayons des sphères larges maximum, cohérentes avec la structure, et si le problème encore existe, il suffit de choisir  $E_l$  au dessus de niveau de Fermi,  $E_F$  pour annuler *ghost band* [14].

### II.3. Synthèse des fonctions de bases LAPW

La synthèse des fonctions de la base LAPW revient à la détermination des fonctions radiales,  $U_l(\mathbf{r})$  et  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$ , et les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont la condition au limite.

Les conditions aux limites fournissent une prescription simple pour déterminer les *cut-offs* raisonnables du moment angulaire  $l_{max}$  pour la représentation de sphère MT en termes de *cut-off* d'onde plane  $K_{max}$ . Si  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT, on obtient  $R_\alpha K_{max} = l_{max}$ . Généralement, les calculs LAPW convergent bien pour  $R_\alpha K_{max}$  comprise entre 7 et 9 et par conséquent, la valeur typique de  $l_{max}$  est presque 8.

#### II.3.1. Construction des fonctions radiales

Il existe deux types de fonction radiales ; non relativiste et relativiste.

### II.3.1.1. Fonctions radiales non relativistes

Les fonctions radiales non relativistes sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger à un potentiel cristallin sphérique et une énergie de linéarisation  $E_l$ . Dans le système d'unité atomique,

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} rU_l(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.14})$$

La dérivée par rapport à l'énergie de linéarisation s'écrit comme suit,

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r\dot{U}_l(\mathbf{r}) = rU_l(\mathbf{r}) \quad (\text{II.15})$$

La normalisation des solutions radiales dans la sphère MT donne,

$$\int_0^{r_\alpha} [rU_l(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (\text{II.16})$$

L'orthogonalité de  $U_l(\mathbf{r})$  et  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$  donne,

$$\int_0^{r_\alpha} r^2 U_l(\mathbf{r}) \dot{U}_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II.17})$$

### II.3.1.2. Fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes quand l'énergie cinétique est suffisamment grande. Dans les solides, les bandes d'énergies sont petites, ça veut dire que les effets relativistes doivent être incorporés uniquement aux voisinages des noyaux, où le potentiel est forcément négative. En conséquence, dans la méthode LAPW, les effets relativistes sont négligés dans la région interstitielle, et les seules modifications sont les fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et les composantes de l'Hamiltonien qui les gèrent.

La modification relativiste peut être faite en remplaçant les équations (II.14) et (II.15) par l'équation de Dirac [16] correspondante et sa dérivée par rapport à l'énergie. Koelling et Harmon [17], Rosicky *et al.* [18], Wood et Boring [19], et Takeda [20] et MacDonald *et al.* [21], ont présenté une technique pour résoudre

l'équation de Dirac dans un potentiel à symétrie sphérique. En effet, La solution de l'équation de Dirac s'écrivent comme suit,

$$\psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa}\chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa}\sigma_r\chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II. 18})$$

Avec,  $\kappa$  nombre relativiste donné par  $l$  et  $j$ , et  $\chi_{\kappa\mu}$  est l'opérateur de spin. Les fonctions  $g_{\kappa}$  et  $f_{\kappa}$  vérifient les équations radiales suivantes,

$$f'_{\kappa} = \frac{df_{\kappa}}{dr} = \frac{1}{c}(V - E)g_{\kappa} + \frac{\kappa + 1}{r}f_{\kappa} \quad (\text{II. 19})$$

$$g'_{\kappa} = \frac{dg_{\kappa}}{dr} = -\left(\frac{\kappa + 1}{r}\right)g_{\kappa} + 2Mc f_{\kappa} \quad (\text{II. 20})$$

D'où,

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II. 21})$$

Avec  $E$  l'énergie au repos définie par  $mc^2$ .

Koelling et Harmon ont introduit une nouvelle fonction,

$$\phi_{\kappa} = \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{II. 22})$$

On utilise cette fonction pour réécrire l'équation (II.19) comme suit,

$$f_{\kappa} = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mc}(\kappa + 1)g_{\kappa} \quad (\text{II. 23})$$

Le traitement de système à deux équations (II.19) et (II.20) se fait par la résolution de l'équation (II.19) pour  $f_{\kappa}$  et le remplacement de la solution dans l'équation (II.20) ; cela donne :

$$\begin{aligned} \frac{-1}{2Mc} \left[ g''_{\kappa} + \frac{2}{r}g'_{\kappa} + \frac{l(l+1)}{r^2}g_{\kappa} \right] - \frac{V'g'_{\kappa}}{4M^2c^2} + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r} \frac{V'g_{\kappa}}{4M^2c^2} \\ = E g_{\kappa} \end{aligned} \quad (\text{II. 24})$$

Le dernier terme représente le couplage spin-orbite et dépend de la valeur de  $\kappa$ . Il peut être négligé dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. En notant que  $\phi_{\kappa}$  dans l'équation (II.23) est la composante de  $f_{\kappa}$  associée avec la partie radiale du gradient, les équations (II.22) et (II.24) donnent

$$\phi'_l = -\frac{2}{r}\phi_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V-E) \right] g_l \quad (\text{II.25})$$

Maintenant, à l'aide des équations (II.22) et (II.25), les solutions peuvent être réécrites comme suit

$$\psi_{\kappa\mu} \simeq \left[ -i \left[ \phi_l + \frac{\kappa+1}{2Mcr} g_l \right] \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \right] \quad (\text{II.26})$$

En combinant les fonctions  $\kappa = l$  et  $\kappa = -(l+1)$  avec les coefficients de Clebsch-Gordan appropriés, l'équation (II.25) s'écrit en fonction des nombre non-relativiste ( $lms$ )

$$\psi_{lms} = \left[ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} g_l \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{II.27})$$

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

Louks [22] a introduit une technique pour faciliter la solution des équations relativistes en posant  $P_l = rg_l$  et  $Q_l = rc\phi_l$ . Alors, les équations (II.22) et (II.25) deviennent

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad (\text{II.28})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E_l) \right] P_l \quad (\text{II.29})$$

Ces deux équations peuvent être résolues de la même manière que l'équation de Schrödinger non-relativiste, à l'aide de la condition aux limites défini par

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{2Z/c} \quad (\text{II.30})$$

Le terme d'interaction spin-orbite peut être remis dans ces équations en incluant le terme

$$-\frac{V'}{4M^2c^2} (\kappa+1)P \quad (\text{II.31})$$

dans l'équation (II.29).



Les dérivés par rapport à l'énergie, nécessaires pour la linéarisation, sont analogues au cas non-relativiste.

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{II.32})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.33})$$

A partir des solutions  $P_l$  et  $Q_l$ , on détermine la grande et la petite composantes,  $g_l$  et  $f_l$  respectivement, à travers la définition de  $P_l$ ,  $Q_l$  et  $\phi_l$ . Les deux composantes, grande et petite, seront utilisées pour construire la densité de charge, ou évaluer les éléments de la matrice. Ainsi, la quantité  $f^2 + g^2$  remplace la quantité  $U_l^2$  dans la normalisation (équation II.16). Cependant, aux limites de la sphère MT, la petite composante disparaît, en cohérence avec le traitement non-relativiste dans la région interstitielle. Donc, lors de l'application de conditions aux limites, seule la grande composante et sa dérivée sont utilisées.

### II.3.2. Les coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Pour assurer la continuité des fonctions de base et de leurs dérivées, aux limites de sphère MT, Il faut déterminer les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  pour chaque onde plane et atome. Dans ce cadre, deux choses sont utilisés: (1) la valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes et (2) la valeur et la dérivée radiale de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  pour le rayon de la sphère. La continuité de dérivée angulaire vient de la continuité de chaque composants  $lm$ ; les premières dérivées de produit des fonctions radiales et  $Y_{lm}$ , changent  $l$  par un, au maximum. Donc, la continuité des composantes de,  $lm$  jusqu'à  $l_{max}$ , assure la continuité du dérivée angulaire jusqu'à  $l_{max}-1$ .

On rappelle que, dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans la région interstitielle sont des fonctions d'ondes (voir l'équation II.8). Cette formule peut être développée en fonction de fonction de Bessel  $j_l$  comme suit,

$$\frac{e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}}}{\Omega^{\frac{1}{2}}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}_\alpha}}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \times \sum_{lm} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\mathcal{R}(\mathbf{k} + \mathbf{G})) Y_{lm}(\mathcal{R}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)) \quad (\text{II. 34})$$

Ici,  $\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha$  est la coordonnée radiale, d'où,  $\mathbf{r}_\alpha$  est la position de la sphère MT. Cette équation peut être réécrite en fonction du facteur de structure,  $F_{lm,\alpha}$ , comme suit :

$$\frac{e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}}}{\Omega^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) Y_{lm}(\mathcal{R}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)) \quad (\text{II. 35})$$

Où  $\mathbf{r}_\alpha$  est la position de la sphère MT dans le système global des coordonnées,  $R_\alpha$  le rayon de la sphère MT,  $\mathcal{R}$  les composantes rotationnels des opérations de groupe d'espace, et  $F_{lm,\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  le facteur de structure, défini à partir des équations (II.34) et (II.35). Notant que la dépendance radiale des deux dernières équations est contenue explicitement dans l'argument de la fonction de Bessel, et les dérivées radiales sont définies par des expressions similaires, mais en fonction de  $j'_l$  à la place de  $j_l$ .

A l'intérieur de la sphère MT,  $\alpha$ , l'équation (II.8) peut être développée comme suit,

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\mathcal{R}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)) [A_{lm} U_l(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) + B_{lm} \dot{U}_l(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|)] \quad (\text{II. 36})$$

Donc, pour calculer les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  à l'aide des conditions aux limites, on doit résoudre un système d'équations 2x2 linéaire. Il est normalement plus efficace de calculer le coefficient  $F_{lm,\alpha}$ , les coefficients  $A_{lm}/F_{lm,\alpha}$ , et  $B_{lm}/F_{lm,\alpha}$  séparément, puis utiliser les produit.

### II.3.3. Construction des matrices Hamiltonien et de chevauchement

La matrice Hamiltonien, notée par  $H_{GG'}$ , et la matrice de chevauchement, notée  $S_{GG'}$ , sont les opérateurs qui initialisent les calculs numériques. A l'aide de ces deux matrices, le problème des équations de KS (problème de valeurs propres) peut être transformé à un problème algébrique de valeurs propres ( $H_{GG'} = ES_{GG'}$ ), d'où,

$$H_{GG'} = \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{H} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle \quad (\text{II.37})$$

$$S_{GG'} = \langle \phi_{\mathbf{G}} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle \quad (\text{II.38})$$

Ces deux matrices dépendent de  $\mathbf{k}$ . Les deux matrices peuvent être décomposées en deux composantes, sphérique et interstitielle. Pour le cas de l'Hamiltonien, elles peuvent encore être décomposées en des termes, sphérique (énergie cinétique plus la partie  $l=0$  du potentiel) et non-sphérique.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(\mathbf{G}'-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \Theta(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \quad (\text{II.39})$$

et,

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} [T + V_{PW}(\mathbf{r})] e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + V_{\alpha}^{NS}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')] \quad (\text{II.40})$$

Les intégrales s'étendent sur le volume de la maille élémentaire  $\Omega$ .  $T$  est opérateur de l'énergie cinétique. Les  $S_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  sont les contributions de la sphère  $\alpha$  au chevauchement,  $H_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  sont les contributions sphériques correspondantes à l'Hamiltonien,  $V_{\alpha}^{NS}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  sont les contributions du potentiel pour  $l \neq 0$  à la sphère, et  $\Theta(\mathbf{r})$  est une fonction nulle à l'intérieur de n'importe quelle sphère, et égal à l'unité à l'interstitielle.

Il est possible maintenant d'exploiter la symétrie d'inversion, en choisissant l'origine de la maille élémentaire coïncidant avec un centre d'inversion. En effet, les matrices précédentes deviennent à symétrie réelle, rendant leurs constructions et leurs diagonalisations plus efficaces que pour le cas Hermitien complexe, construction qui se fait autrement [14].

### II.3.3.1. Contribution interstitielle

Les contributions interstitielles des matrices Hamiltonien et de chevauchement sont données par,

$$H_{GG'}^I = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} [T + V_{PW}(\mathbf{r})] e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II. 41})$$

$$S_{GG'}^I = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(\mathbf{G}'-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \Theta(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 42})$$

En utilisant les transformations de Fourier, les deux dernières équations deviennent,

$$H_{GG'}^I(\mathbf{k}) = [V_{PW}\Theta](\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \frac{1}{2}(\mathbf{G}' + \mathbf{k})^2 \Theta(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \quad (\text{II. 43})$$

$$S_{GG'}^I(\mathbf{k}) = \Theta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (\text{II. 44})$$

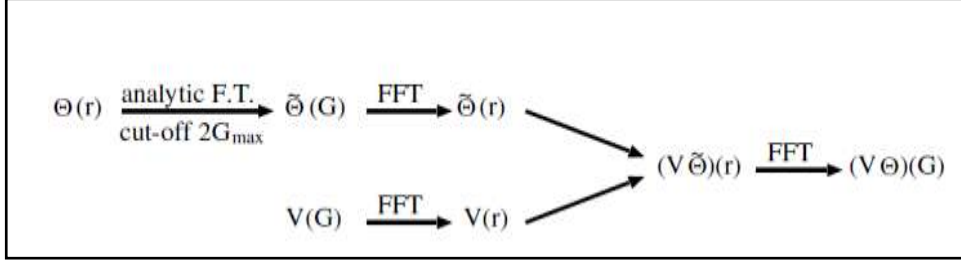
Où,  $\Theta(\mathbf{G})$  et  $[V_{PW}\Theta](\mathbf{G})$  sont les coefficients de Fourier de  $\Theta(\mathbf{r})$  et  $V_{PW}(\mathbf{r})\Theta(\mathbf{r})$  respectivement. Ces coefficients sont nécessaires jusqu'à un *cut-off* égale au double du *cut-off* utilisé pour les fonctions de base  $2\mathbf{G}_{\max}$ . La fonction de pas peut être transformée analytiquement selon Fourier et tronquée à  $2\mathbf{G}_{\max}$  comme suit,

$$\tilde{\Theta}(\mathbf{G}) = \begin{cases} \delta_{\mathbf{G},0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\alpha}^3}{\Omega} \frac{j_1(|\mathbf{G}|R_{\alpha})}{|\mathbf{G}|R_{\alpha}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}_{\alpha}}, & |\mathbf{G}| \leq 2\mathbf{G}_{\max} \\ 0, & |\mathbf{G}| > 2\mathbf{G}_{\max} \end{cases} \quad (\text{II. 45})$$

La transformation de Fourier du produit  $V_{PW}(\mathbf{r})\tilde{\Theta}(\mathbf{r})$  donne,

$$[V_{PW}\Theta](\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} V_{PW}(\mathbf{G}')\Theta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (\text{II. 46})$$

Ce produit peut être déterminé d'une manière plus efficace en utilisant la transformée rapide de Fourier (Fast Fourier Transform: FFT). La méthode est illustrée dans la Figure.4.



**Figure 4: Représentation schématique du calcul de produit  $[V_{PW}\Theta](\mathbf{G})$ . Premièrement,  $\Theta(\mathbf{r})$  est transformé analytiquement par la transformation de Fourier avec un cut-off égale à  $2G_{\max}$  puis le résultat  $\tilde{\Theta}(\mathbf{G})$  et  $V_{PW}(\mathbf{G})$ , sont transformés par FFT et multipliés dans l'espace réel. Finalement, le résultat est retransformé en utilisant FFT dans l'espace des moments.**

### II.3.3.2. Termes sphériques

Les termes sphériques,  $S_{GG'}^\alpha$  et  $H_{GG'}^\alpha$  peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients  $A_{lm}(\mathbf{G})$  et  $B_{lm}(\mathbf{G})$  avec les définitions de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$ . Cette méthode évite l'intégration séparée de l'énergie cinétique et du potentiel, au voisinage du noyau. Utilisant alors, la normalisation et l'orthogonalité de  $Y_{lm}$  (équations II.16 et II.17),

$$S_{GG'}^\alpha = \sum_{lm} \left[ A_{lm,\alpha}^*(\mathbf{G})A_{lm,\alpha}(\mathbf{G}') + B_{lm,\alpha}^*(\mathbf{G})B_{lm,\alpha}(\mathbf{G}')|\dot{U}_{l,\alpha}|^2 \right] \quad (\text{II. 47})$$

De même, à l'aide des équations (II.14) et (II.15) on obtient,

$$H_{GG'}^\alpha = \sum_{lm} \left[ A_{lm,\alpha}^*(\mathbf{G})A_{lm,\alpha}(\mathbf{G}') + B_{lm,\alpha}^*(\mathbf{G})B_{lm,\alpha}(\mathbf{G}')|\dot{U}_{l,\alpha}|^2 \right] E_{l,\alpha} + \frac{1}{2} \left[ A_{lm,\alpha}^*(\mathbf{G})B_{lm,\alpha}(\mathbf{G}') + B_{lm,\alpha}^*(\mathbf{G})A_{lm,\alpha}(\mathbf{G}') \right] \quad (\text{II. 48})$$

Dans les deux dernières équations,  $\mathbf{G}$  est utilisé pour dénoter  $\mathbf{G} + \mathbf{k}$ .

### II.3.3.3. Les termes non sphériques

Les composantes non sphériques de l'Hamiltonien sont les intégrales des fonctions d'ondes avec un potentiel non sphérique. Les éléments de la matrice sont donnés par,

$$\begin{aligned}
 V_{NS}^{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = & \\
 & \sum_{lm} \sum_{l'm'} \left[ A_{lm,\alpha}^*(\mathbf{G}) A_{l'm',\alpha}(\mathbf{G}') I_{ll',\nu\alpha}^{UU} + A_{lm,\alpha}^*(\mathbf{G}) B_{l'm',\alpha}(\mathbf{G}') I_{ll',\nu\alpha}^{U\dot{U}} \right. \\
 & + B_{lm,\alpha}^*(\mathbf{G}) A_{l'm',\alpha}(\mathbf{G}') I_{ll',\nu\alpha}^{U\dot{U}} \\
 & \left. + B_{lm,\alpha}^*(\mathbf{G}) B_{l'm',\alpha}(\mathbf{G}') I_{ll',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} \right] \int d^2 \omega Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) \mathbf{K}_{\nu,\alpha}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{II. 49})
 \end{aligned}$$

Où, les intégrales radiales  $I_{ll',\nu\alpha}^{UU}$ ,  $I_{ll',\nu\alpha}^{U\dot{U}}$ , et  $I_{ll',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}}$  sont donnés, dans le cas non relativiste, par,

$$I_{ll',\nu\alpha}^{UU} = \int_0^{R_{\alpha}} U_{l\alpha}(r) V_{\nu\alpha}(r) U_{l'\alpha}(r) r^2 dr \quad (\text{II. 50})$$

$$I_{ll',\nu\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_{\alpha}} U_{l\alpha}(r) V_{\nu\alpha}(r) \dot{U}_{l'\alpha}(r) r^2 dr \quad (\text{II. 51})$$

$$I_{ll',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} = \int_0^{R_{\alpha}} \dot{U}_{l\alpha}(r) V_{\nu\alpha}(r) U_{l\alpha}(r) \dot{U}_{l'\alpha}(r) r^2 dr \quad (\text{II. 52})$$

Avec,  $V_{\nu\alpha}$  le potentiel à l'intérieur de la sphère MT, et  $\mathbf{K}_{\nu,\alpha}$  les harmoniques de réseau, donnés par,

$$\mathbf{K}_{\nu,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) = \sum_m c_{\nu,m}^{\alpha} Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \quad (\text{II. 53})$$

Les coefficients  $c_{v,m}^\alpha$  sont calculés en imposant que les harmoniques du réseau sont invariants par les rotations correspondantes à un site de symétrie.  $\mathbf{R}_\alpha$  est la position de centre de sphère  $\alpha$ .

Dans le cas relativiste, les intégrales radiales ont la même forme que dans le cas non relativiste, mais inclue la grande et la petite composante des fonctions radiales, par exemple,

$$I_{l'l',v\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} [g_{l\alpha}(r) g_{l'\alpha}(r) + f_{l\alpha}(r) f_{l'\alpha}(r)] V_{v\alpha}(r) r^2 dr \quad (\text{II. 54})$$

### II.4. Intégration de la zone de Brillouin et énergie de Fermi

Pour définir la densité électronique, ainsi que d'autres quantités (énergie totale, forces, contraintes, ...), on doit évaluer les sommations sur les états occupés. Ces sommations deviennent des intégrales sur la zone de Brillouin dans le cas de cristal, et en utilisant la symétrie, les intégrales peuvent être étendues à la zone irréductible de Brillouin (IBZ: Irreducible Brillouin Zone). Ces intégrales ont la forme,

$$\frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \sum_{v, \epsilon_v(\mathbf{k}) < E_F} f_v(\mathbf{k}) d^3k \quad (\text{II. 55})$$

Où  $f$  est la fonction qu'on cherche à intégrer. La seule méthode utilisée pour calculer ces intégrales est une méthode numérique à l'aide des fonctions d'ondes et des valeurs propres, à certain nombre de  $\mathbf{k}$ -points dans la zone de Brillouin. Les méthodes les plus utilisées, dans ce cadre, sont la méthode du tétraèdre [23, 24] et la méthode des points spéciaux [25, 26]. Généralement, l'intégrale sur la zone de Brillouin est remplacée par une sommation sur les  $\mathbf{k}$ -points. Alors, la formule (II.55) devient,

$$\sum_{\mathbf{k} \in \text{IBZ}} \sum_{v, \epsilon_v(\mathbf{k}) < E_F} f_v(\mathbf{k}) w(\mathbf{k}) \quad (\text{II. 56})$$

### II.4.1. Méthode du tétraèdre

La méthode du tétraèdre est applicable pour les isolants et les métaux. Dans cette méthode, la zone est divisée en tétraèdres, les bandes d'énergies et les fonctions d'ondes étant calculées pour les  $\mathbf{k}$ -points aux sommets. Les bandes d'énergies et les éléments des matrices sont interpolés linéairement entre les sommets. Cette interpolation est utilisée pour calculer l'énergie de Fermi  $E_F$ . Au dessous de l'énergie de Fermi, les états sont occupés, ceux qui sont au dessus étant inoccupés. Chaque bande d'énergie, à chaque point  $\mathbf{k}$ , est lestée d'un poids (terme de sommation), basé sur le volume du tétraèdre pour lequel elle se situe au dessous de  $E_F$ . La densité électronique est calculée par la sommation des contributions individuelles de ces poids.

Même si la méthode du tétraèdre est généralement applicable, elle a des défauts. Pour les isolants, on doit utiliser un grand nombre de points  $\mathbf{k}$  ; ce qui rend la tâche qui consiste en diviser la zone irréductible de Brillouin en tétraèdre, lourde, et en conséquence, la réalisation des intégrations sur la zone de Brillouin demande un grand nombre de matrices d'éléments qui doivent être disponibles au même temps. Ce problème a été résolu par Bloch *et al.* [27] en introduisant la méthode modifiée du tétraèdre.

### II.4.2. La méthode des points spéciaux

Selon la méthode des points spéciaux, les intégrales sont calculées par des sommations pondérées sur une grille représentative des  $\mathbf{k}$ -points. Les locations des points spéciaux et, les poids correspondants sont indépendants des bandes d'énergies ; elles sont bien choisies pour intégrer toutes les fonctions d'ondes exactement jusqu'au *cut-off* du vecteur d'onde. Cette méthode donne de bons résultats avec les isolants ; cependant, elle montre une convergence lente avec les métaux par rapport au nombre de  $\mathbf{k}$ -points. Ce problème peut être évité en utilisant un élargissement artificiel de la surface de Fermi en remplaçant la



fonction de pas (*step function*) par une fonction lisse, comme la distribution de Fermi à certaine température finie.

### II.4.3. Détermination de l'énergie de Fermi

L'énergie de Fermi est déterminée en suivant deux étapes: Premièrement, les bandes sont occupées pour toutes les  $\mathbf{k}$ -points simultanément, à partir de l'énergie la plus basse, jusqu'à ce que la sommation de leurs poids devient égale au nombre totale d'électrons par maille élémentaire, c.à.d. l'équivalent discrétisé de l'équation (II.55) résolue à  $T=0$ , puis, la fonction de pas est remplacée par une fonction de Fermi et l'énergie de Fermi est déterminée à partir de l'exigence que:

$$n_{tot} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu} w(\mathbf{k}, \epsilon_{\nu}(\mathbf{k}) - E_F) \quad (\text{II.57})$$

Où, la sommation est sur les  $\mathbf{k}$ -points spéciales et bandes  $\nu$ ,  $n_{tot}$  est le nombre total d'occupation.  $\epsilon_{\nu}(\mathbf{k})$  sont les bandes d'énergie. Les poids  $w$  sont données par,

$$w(\mathbf{k}, \epsilon_{\nu}(\mathbf{k}) - E_F) = w(\mathbf{k}) \frac{1}{e^{(\epsilon_{\nu}(\mathbf{k}) - E_F)/k_B T} + 1} \quad (\text{II.58})$$

## II.5. Représentation de la densité et du potentiel

Dans la méthode LAPW, une représentation duelle de la densité et du potentiel, et ainsi de la fonction d'onde est utilisée pour éviter les problèmes résultant sur le potentiel et la densité électronique lors de la variation rapide des fonctions d'ondes. En effet, une expansion d'onde plane doit être utilisée dans la zone interstitielle et une autre harmonique sphérique doit être utilisée à l'intérieur de la sphère MT. De plus, l'utilisation des symétries rend la synthèse de l'Hamiltonien plus rapide et moins couteux. Alors, les fonctions d'onde peuvent être remplacées par des fonctions d'onde symétriques, couramment dite étoiles '*stars*', définies par,

$$\Phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_{\mathcal{R}} e^{i\mathcal{R}\mathbf{G}(\mathbf{r}-\mathbf{t})} = \frac{1}{m_s} \sum_{\mathcal{R}} \varphi_m e^{i\mathcal{R}_m \mathbf{G} \mathbf{r}} \quad (\text{II. 59})$$

Où,  $\{\mathcal{R}|\mathbf{t}\}$  sont l'opération (rotation et translation) de symétrie du groupe d'espace de réseau,  $N_{op}$  le nombre des opérations du groupe d'espace,  $m_s$  le nombre d'ondes indépendantes dans l'étoile, et  $\varphi$  un facteur de phase assurant que chaque étoile a la symétrie totale du réseau. Notant que : (1) la propriété du groupe impose que une telle onde plane se produise en une seule étoile, (2) le nombre d'étoiles est beaucoup moins important que le nombre des ondes planes pour les réseaux à haute symétrie, (3) Toutes les composantes d'une étoile ont le même  $|\mathbf{G}|$  (bien que toutes les ondes planes ayant le même  $|\mathbf{G}|$  ne font pas partie forcément de la même étoile), et (4) toutes les fonctions scalaires ayant la symétrie du réseau peuvent être développées en étoiles. De plus, les étoiles sont orthogonales,

$$\frac{1}{\Omega} \int \Phi_s^* \Phi_{s'} d^3\mathbf{r} = \frac{1}{m_s} \delta_{s,s'} \quad (\text{II. 60})$$

$\Omega$  est le volume de la maille unitaire. La construction des étoiles est faite dans le réseau réciproque en stockant toutes les ondes planes jusqu'à la limite  $G_{max}$  dans une boîte (voir la figure.5). Les étapes peuvent être classées comme suit:

- Tous les vecteurs de réseau réciproque  $\mathbf{G}_i$  sont synthétisés si  $|\mathbf{G}_i| \leq G_{max}$ , puis ils sont classés dans une liste.
- La liste est stockée par  $|\mathbf{G}_i|$  après avoir examiné les vecteurs  $\mathbf{G}_i$  de la boîte.
- La liste est divisée en sous-listes qui consistent en toutes les ondes planes ayant la même longueur  $G_i$ . Chaque sous-liste est subdivisée en listes d'ondes planes reliées par la symétrie.

Puis, les facteurs de phase sont construits à l'aide des opérations du groupe d'espace et l'équation (II.59),

$$\{\mathcal{R}|\mathbf{t}\}\mathbf{r} = \mathcal{R}\mathbf{r} + \mathbf{t} \quad (\text{II. 61})$$

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{\mathcal{R} \in m} e^{-i\mathcal{R}G.t} \quad (\text{II. 62})$$

où la somme est sur les opérations du groupe d'espace qui transforme  $G$  en  $\mathcal{R}G$ .

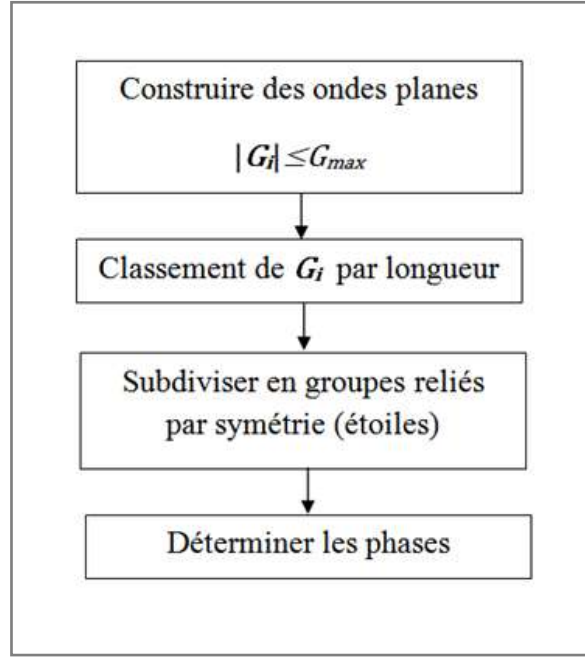


Figure 5: Construction des étoiles.

Tandis que les étoiles sont utilisées pour représenter les ondes planes, le potentiel et la densité électronique à la région interstitielle, les harmoniques de réseau (équation II.53) sont les harmoniques sphériques symétrisés utilisés pour la représentation à l'intérieur de la sphère MT. Les harmoniques de réseau sont réels, orthogonaux et invariants sous les opérations de groupe de point.

La détermination des harmoniques de réseau est faite à l'aide des matrices de rotation appropriées  $\mathbf{D}(\mathcal{R}) = (-1)^l p \mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma)$ , où  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  sont les angles d'Euler et  $p$  est le déterminant de  $\mathcal{R}$  (peut être égale à 1 ou -1).

Les matrices de rotation  $\mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma)$  sont données par:

$$D_{m,m'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{m,m'}(\beta) e^{-im'\gamma} \quad (\text{II. 63})$$

avec,

$$d_{m,m'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')]^{\frac{1}{2}}}{(l+m-t)!(l-m'+t)!t!(t+m'-m)!} \\ \times \cos^{2l+m-m'+2t}\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin^{2t+m'-m}\left(\frac{\beta}{2}\right) \quad (\text{II. 64})$$

Les harmoniques de réseau réelles sont obtenues en appliquant les rotations sur les harmoniques sphériques réelles et la sommation sur les opérations  $\mathcal{R}$  dans la symétrie du site local,

$$C_m^{(M)} = \begin{cases} \sum_{\mathcal{R}} [D_{m,M}(\mathcal{R}) + (-1)^M D_{m,-M}(\mathcal{R})], & M \geq 0 \\ \sum_{\mathcal{R}} i [D_{m,M}(\mathcal{R}) - (-1)^M D_{m,-M}(\mathcal{R})], & M < 0 \end{cases} \quad (\text{II. 65})$$

Les  $C_m^{(M)}$  sont les coefficients de Gramm-Schmidt orthogonalisés. Les  $C_m^{(M)}$  qui ont une norme nulle ou sont dépendent linéairement sont négligés. Les  $C_m^{(M)}$  restant sont exactement les  $c_\nu$  de l'équation (II.53), avec  $\nu$  juste un indice de classement séquentiel.

Finalement, la densité de charge s'écrit comme suit,

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_s \rho_s \Phi_s(\mathbf{r}), & \text{à l'extérieur} \\ \sum_\nu \rho_\nu^\alpha(r) \mathbf{K}_\nu(\hat{\mathbf{r}}), & \text{à l'intérieur} \end{cases} \quad (\text{II. 66})$$

et le potentiel s'exprime exactement de la même façon [28].

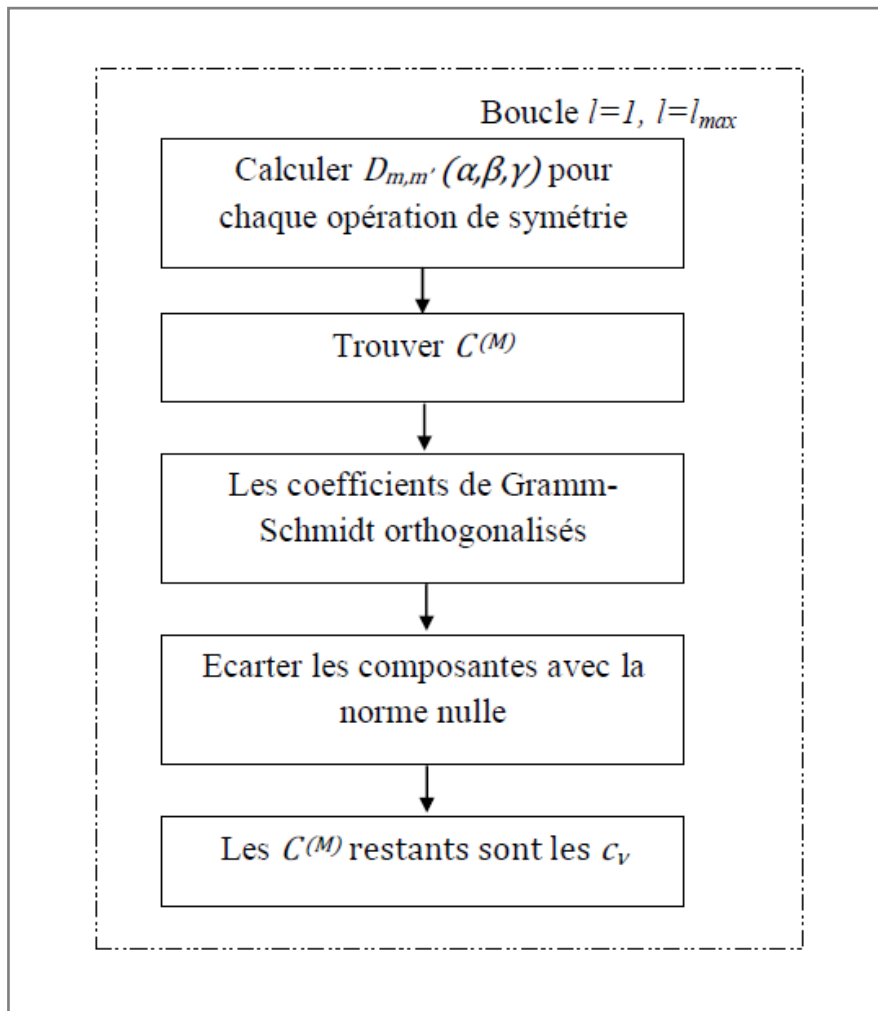


Figure 6: Construction des harmoniques de réseau pour la représentation de la densité et du potentiel à l'intérieur de la sphère MT.

## II.6. Potentiels

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel de Coulomb (le potentiel de Hartree plus le potentiel nucléaire), et le potentiel d'échange corrélation.

### II.6.1. Potentiel de Coulomb

Dans la méthode LAPW, le potentiel coulombien,  $V_c$  peut être déterminé à l'aide de l'équation de Poisson (en unité atomique,  $e^2=1$ ):

$$\nabla^2 V_c(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 67})$$

La solution de cette équation dans l'espace réciproque est simple, parce qu'elle est diagonale dans cet espace,

$$V_c(\mathbf{G}) = \frac{4\pi\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \quad (\text{II. 68})$$

Cette solution simple ne prend pas en compte la variation rapide de la densité de charge dans la région de cœur, en effet le développement de Fourier de  $\rho(\mathbf{G})$  n'est pas convergent. Hamann [29] et Weinert [30] ont introduit une méthode dite 'pseudo-charge' pour résoudre l'équation de Poisson à l'espace réciproque. Dans cette méthode, la variation, rapide de la densité de charge dans la région de cœur et l'autre, lente dans la région interstitielle, sont pris en considération. D'autre part, cette méthode considère que le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

L'idée principale de cette méthode est de résoudre l'équation de Poisson en deux étapes. Dans la première, la densité de charge réelle de la sphère MT est remplacée par une densité de pseudo-charge  $\tilde{\rho}$  convergente qui donne le même potentiel à l'extérieur de la sphère MT. Donc, le potentiel interstitiel est calculé dans l'espace réciproque. Dans la deuxième étape, le potentiel MT est calculé à l'aide de problème de la valeur limite de Dirichlet, défini par la charge exacte de la sphère MT et le potentiel interstitiel déjà calculé aux limites de la sphère MT.

Le potentiel interstitiel peut être développé en multipôles  $q_{lm}$ ,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{q_{lm}}{r^{l+1}} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{II. 69})$$

Les multipôles peuvent être calculés directement à partir des intégrales des parties radiales de l'expansion des harmoniques de réseau  $\rho_v$ .

$$q_{lm} = \sum_v c_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{II. 70})$$

Où,  $r$  est la coordonnée radiale  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|$ ,  $\mathbf{r}_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$ , et  $R_\alpha$  le rayon correspond à la même sphère. Les multipôles d'onde plane,  $q_{lm}^{PW}$ , peuvent être calculés en utilisant le développement des ondes planes en fonctions de Bessel,

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|\mathbf{G}||\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \quad (\text{II. 71})$$

et à l'aide de l'intégral,

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 72})$$

Une fois  $q_{lm}^{PW}$  calculée, la construction de la densité de pseudo-charge peut être faite en introduisant la différence entre les multipôles de la densité de charge interstitielle et les autres multipôles de la densité de charge de la sphère MT,

$$\tilde{q}_{lm} = q_{lm}^\alpha - q_{lm}^{PW} \quad (\text{II. 73})$$

La densité de pseudo-charge s'écrit sous la forme,

$$\tilde{\rho}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+1}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 74})$$

Avec,

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l + \frac{3}{2})\Gamma(N + 1)}{2\Gamma(l + N + \frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N! \Gamma(2l + 1)!!}{(2l + 2N + 3)!!} \quad (\text{II. 75})$$

$r$  dans l'équation (II.74) est pris par rapport au centre de la sphère. Le paramètre  $N$  est bien choisi pour assurer la convergence de la transformée de Fourier. Weinert a montré que la valeur  $N \approx R_\alpha G_{max} / 2$  donne de bons résultats, avec  $G_{max}$  le vecteur d'onde maximal dans la représentation interstitielle.

Le développement de Fourier de densité de pseudo-charge totale utilisée pour calculer le potentiel est donné par,

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} [\rho_I(\mathbf{G}) + \tilde{\rho}_\alpha(\mathbf{G})] e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (\text{II.76})$$

Cette dernière expression est remplacée directement à l'équation (II.68) pour obtenir le potentiel Coulombien interstitiel  $V_{PW}$ . L'utilisation de développement de Bessel permet de réécrire le potentiel interstitiel aux limites de la sphère MT en harmoniques de réseau,

$$V_{PW}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{PW}(r) \mathbf{K}_{\nu}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{II.77})$$

Puis,

$$V_{\nu}^{PW}(r) = \sum_m c_{\nu,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.78})$$

Où  $l$  correspond au  $\mathbf{K}_{\nu}$  donné.

Le potentiel à l'intérieur de la sphère MT est calculé dans le réseau direct à l'aide de l'approche standard de fonction de Green,

$$\begin{aligned} V_{\nu}(r) = & V_{lm}^{PW}(R) \left[ \frac{r}{R} \right]^l \\ & + \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \frac{1}{r^l+1} \int_0^r (r')^{l+2} \rho_{\nu}(r') dr' \right. \\ & + r^l \int_r^R (r')^{1-l} \rho_{\nu}(r') dr' \\ & \left. - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R (r')^{l+2} \rho_{\nu}(r') dr' \right] \quad (\text{II.79}) \end{aligned}$$

Avec  $R$  le rayon de la sphère, et  $\rho_{\nu}(r')$  les parties radiales de la densité de charge.

### **II.6.2. Potentiel d'échange et corrélation**

Contrairement au potentiel Coulombien, le potentiel d'échange et corrélation,  $V_{xc}$ , est non linéaire, et est une quantité locale qui ne dépend que des densités de spin up et spin down dans la même position. Pour cela, il doit



être calculé dans l'espace direct (réel), sachant qu'il est diagonal. D'abord, les densités de spin up et down doivent être transformés dans l'espace direct, puis le potentiel d'échange et corrélation est retransformé dans l'espace réciproque.

Pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation interstitiel, la densité de charge doit être développée en étoiles, puis, les coefficients d'onde plane sont construits. À l'aide de FFT, les valeurs sont transformées dans l'espace réel, puis, le potentiel d'échange et corrélation interstitiel est calculé à chaque point de la maille réelle. Finalement, on utilise FFT pour transformer le potentiel calculé en représentation d'onde plane.

Pour calculer le potentiel MT, la densité de charge MT est développée en harmoniques de réseau et fonctions radiales. Les fonctions radiales sont stockées dans une maille discrète de l'espace réel. La densité de charge MT est calculée pour un groupe des points angulaires spéciaux, et le potentiel MT est calculé dans l'espace réel, puis développé en harmoniques de réseau.

### II.7. Le code WIEN2k

Le package Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW, il a eu un énorme succès. Ce code a été développé par Blaha, Schwarz et collaborateurs [5]. Il est appliqué avec succès sur une large gamme de systèmes, notamment les isolants, les semiconducteurs, les métaux jusqu'aux systèmes  $f$ -électrons, et même les composés intermétalliques des lanthanides. En outre, le problème de gradient de champ électrique a été traité avec succès à l'aide de ce code. Le code WIEN2k est intégré dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité qui a été décrite en détail dans le chapitre précédent.

#### II.7.1. Structure du code WIEN2k

Le code WIEN2k fonctionne dans le système d'exploitation Linux et consiste en plusieurs programmes F90 liés par des scripts C-shell. Les

programmes peuvent être exécutés via ligne de commande où bien, via interface dite *w2web*, à travers un navigateur de web.

Pour faire une simulation en utilisant le code WIEN2k, on doit passer par trois étapes : l'initialisation, le cycle auto-cohérent, et finalement calculs des propriétés. La figure.7 [31] montre le déroulement des programmes durant les deux premières étapes.

### II.7.1.1. L'initialisation

Cette étape consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires pour générer les données d'entrée, nécessaires pour lancer le calcul par les programmes principaux. L'entrée majeure pour commencer l'initialisation est le fichier dit '*case.struct*', fichier qui contient les informations relatives au matériau étudié, comme les paramètres de maille, le groupe d'espace, les positions atomiques et l'atome constituant. Les programmes invoqués par l'initialisation sont;

- **SETRMT** : programme de perl, qui aide à bien choisir les valeurs correctes des rayons des sphères MT (RMT).
- **NN** : programme qui énumère les distances des voisins les plus proches jusqu'à une limite spécifiée, et aide alors, à déterminer les rayons des sphères MT. Il sert aussi à vérifier le fichier '*case.struct*'.
- **SGROUP** : détermine le groupe d'espace défini dans le fichier '*case.struct*'.
- **SYMETRY** : génère, à partir du fichier brute '*case.struct*', les opérations des symétries de groupe d'espace, détermine le groupe de points des sites atomiques individuelles, génère l'expansion LM pour les harmoniques des réseaux, et détermine la matrice locale de rotation.
- **LSTART** : génère les densités atomiques libres et détermine comment les orbitales différents sont traitées dans le calcul de la structure de bande (états de cœur ou de bande, avec, ou sans orbitales locales, ..).

- **KGEN** : génère un k-mesh (groupe de points spéciaux) dans la zone irréductible de Brillouin.
- **DSTART** : calcul la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques générées par LSTART.

### II.7.1.2. Cycle auto-cohérent

Une fois l'initialisation correctement terminée, le cycle auto-cohérent peut être établi. Durant cette étape, les programmes invoqués sont:

- **LAPW0** : calcule le potentiel à partir de la densité, calculée par le programme **LSTART**.
- **LAPW1** : *calcule* les valeurs et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : *calcule* la densité de charge de valence.
- **LCORE** : calcule les états du cœur.

Le cycle auto-cohérent s'arrête lorsque le critère de convergence est atteint. L'un des trois critères peut être choisi; le choix par défaut est le critère de l'énergie totale, le critère de l'intensité de la force ou le critère de la charge.

L'initialisation et le cycle auto-cohérent peuvent être dirigés selon le comportement du matériau étudié. On peut donc traiter les différents systèmes électroniques (cœur, semi-cœur et valence). Pour les systèmes magnétiques (ferromagnétiques et antiferromagnétiques) on peut établir des calculs avec spin polarisé. D'autres programmes auxiliaires peuvent être utilisés pour des cas spécifiés, comme le programme **LAPWSO** pour, ajouter l'interaction spin-orbite, les programmes **ORB** et **LAPWDM** qui offrent la possibilité de traiter les systèmes fortement corrélés (matériaux contenant les métaux de transition, les lanthanides et les actinides) en introduisant un calcul DFT+U, et le programme **HF** pour planifier un calcul selon la méthode fonctions hybrides.

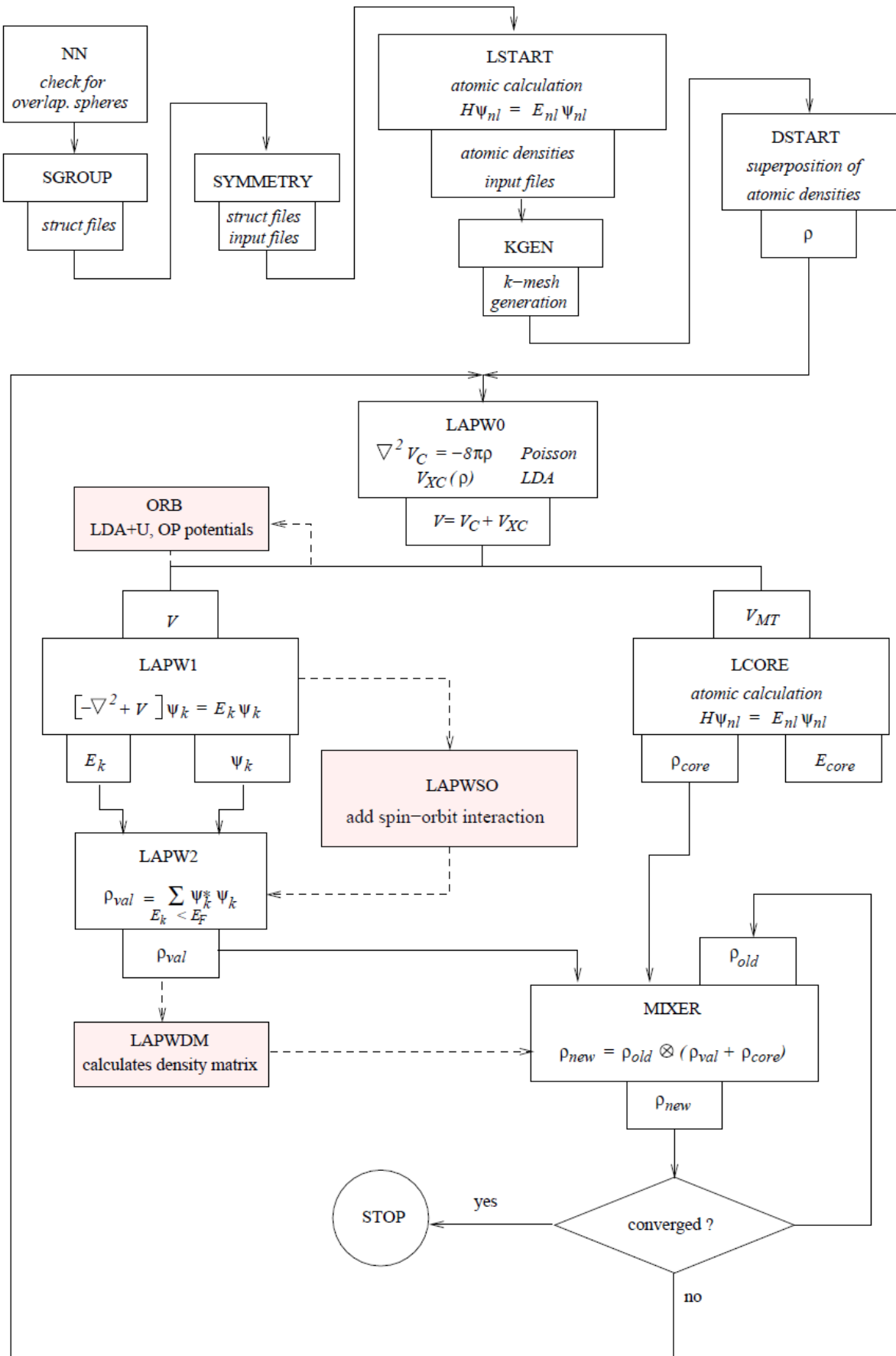


Figure 7: Déroulement des programmes dans le code WIEN2k.

### II.7.1.3. Programmes utilitaires

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes utilitaires suivants:

- **AIM** : programme qui analyse la topologie de la densité électronique selon le théorème de Bader [32] « AIM: *Atoms In Molecules* ».
- **BerryPI** : programme qui calcule, la polarisation spontanée, les charges effectives de Born, et les constantes piézoélectriques.
- **SPAGHETTI** : programme qui trace la structure de bandes.
- **TETRA** : programme qui détermine la densité d'état totale et partielle.
- **LAPW3** : programme qui calcule les facteurs de structure des rayons X (X-ray structure factors).
- **LAPW5** : programme qui génère la densité de charge.
- **XSPEC** : programme qui calcul les spectres de rayons X.
- **OPTIC** : programme qui calcule les propriétés optiques.
- **JOINT** : programme qui effectue l'intégration sur BZ à l'aide des éléments de la matrice de moment. Il calcul les contributions intraband et interband à la partie imaginaire du tenseur diélectrique. La densité des états (DOS) est aussi calculée par ce programme.
- **KRAM** : programme qui permet d'obtenir toutes les composantes du tenseur diélectrique, les parties réelle et imaginaire de la conductivité optique, et les coefficients d'absorption.
- **OPTIMIZE** : programme qui détermine l'énergie totale en fonction du volume (paramètres de maille) pour trouver le paramètre de réseau et le module de compressibilité.
- **MINI** : programme qui calcule les forces exercées sur les atomes.
- **IRREP** : programme qui analyse les bandes d'énergies et leurs connectivités.
- **LAPW7** : programme qui génère les données de la fonction d'onde sur des grilles spatiales pour un groupe de  $\mathbf{k}$ -point et bandes électroniques.

- **QTL** : programme qui crée les données d'entrée pour le calcul de la densité des états totales et la densité des états projetée pour l'atome sélectionnée.

### II.7.2. Applications de WIEN2k

#### II.7.2.1. Modèles structurels

Les systèmes larges (bulk systems) peuvent être traités avec ce code en introduisant l'approche de super-cellule. Dans cette approche, un système large est réalisé par la répétition de la cellule unitaire dans les trois dimensions. Cette considération donne la possibilité de simuler les impuretés et le dopage dans les semiconducteurs. D'autre part, les surfaces peuvent être étudiées en introduisant le concept du *slab* périodique (periodic slab) qui est composé de quelques couches (3 à 21 couches) séparées des couches répétées périodiquement par une région large de vide [33].

#### II.7.2.2. Propriétés structurelles

L'une des tâches qui peuvent être résolues par le code WIEN2k est d'optimiser la structure dans le cas où les atomes occupent des positions générales et non fixées par une symétrie cristalline. Cela est fait en calculant le minimum des forces exercées sur les atomes et qui correspond aux positions d'équilibres des atomes individuels. Les forces sont déterminées par la dérivée de l'énergie totale par rapport à la position nucléaire.

Le code WIEN2k permet aussi d'optimiser le volume de la cellule unitaire, en calculant l'énergie totale pour des volumes différents, le volume de l'équilibre correspondant à l'énergie totale la plus basse. Pour les systèmes cubiques on obtient le paramètre de maille directement à partir du volume à l'équilibre. D'autres paramètres peuvent être optimisés, par exemple, dans notre travail on a optimisé les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la structure orthorhombique

après fait trois optimisations indépendantes : volume à l'équilibre, le rapport  $c/a$  à l'équilibre et le rapport  $b/a$  à l'équilibre.

Le programme de visualisation des structures *xcrysdn* [34] peut être lié avec le code WIEN2k pour faciliter plusieurs tâches. Par exemple, il est possible de rendre les structures élaborées par le code visible, à travers l'interface *w2web* qui offre le lien pour appeler *xcrysdn* par un simple click.

### II.7.2.3. La structure de bandes et la densité d'états

Pour déterminer la structure électronique des systèmes, deux quantités principales doivent être calculées : la structure des bandes d'énergie, et la densité des états (DOS) correspondante. L'inspection de ces deux quantités fournit une information suffisante pour connaître les propriétés électriques (métal, isolant, ou semiconducteurs), et donne une idée sur les liaisons chimiques. D'autre part, les densités partielles des états donnent la clé pour estimer les interactions entre les orbitales des atomes constituants. DOS peut être calculé suite à la méthode du tétraèdre modifiée ou par la méthode Gaussienne élargie. Pour la structure de bande, on peut utiliser les résultats de SCF pour lancer le programme SPAGHETTI avec une  $\mathbf{k}$ -mech spéciale à travers les lignes de haute symétrie. Le code contenant des modèles  $\mathbf{k}$ -mech peuvent être utilisés directement, autrement, on peut générer  $\mathbf{k}$ -mech selon la structure étudiée à l'aide du programme *xcrysdn*.

### II.7.2.4. Densité de charge

La quantité clé de la DFT est la densité de charge électronique. Elle peut être calculée pour tous les états occupés, pour une certaine région d'énergie, ou même pour un état individuel. Cela permet de visualiser le caractère des bandes et aider à interpréter les liaisons chimiques [35]. Avec le code WIEN2k, la densité de charge est obtenue par un cycle SCF. Cette quantité d'état fondamental peut être comparée à l'expérimental (la mesure de diffraction des rayons X) en prenant sa transformée de Fourier qui donne les facteurs statiques de structure [36].

Une autre méthode est basée sur l'analyse topologique qui fait suite à la théorie quantique de Bader, AIM. Le partitionnement de l'espace en bassins atomiques est défini uniquement où un bassin atomique est limité par la surface qui n'est pas traversée par les vecteurs de gradient, c.à.d. le critère de flux nul gouverne chaque point de surface [35]

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \quad (\text{II.80})$$

Où  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  est le vecteur normal de la surface. Cette méthode est implémentée dans le programme AIM. Alors, deux différentes tâches peuvent être réalisées : trouver les points critiques et déterminer les bassins atomiques.

Dans le cas des systèmes magnétiques, les densités de spins (spins down et up) sont disponibles pour traiter les systèmes à magnétisation colinéaire, dans laquelle la différence entre la densité de spin up - spin down, et la densité de magnétisation, montrent où réside le moment magnétique associé de spin.

### II.7.2.5. Propriétés magnétiques

WIEN2k ne peut gérer que le magnétisme colinéaire. L'utilisation de calcul de type spin polarisé donne la possibilité d'étudier les paramètres magnétiques des matériaux. On peut établir ce type de calcul pour les systèmes ayant  $4f$ -électrons (électrons localisés) et  $d$ -systèmes (électrons délocalisés). Le magnétisme a pour origine la polarisation de spin et l'absence du couplage spin-orbite. Dans ces cas, la DFT a été généralisée, pour prendre en considération la polarisation de spin. Dans les systèmes antiferromagnétiques (AFM), les atomes voisins ont des spins égaux mais leurs alignements sont opposés, par conséquent, le moment magnétique total de spin et l'aimantation sont nuls. Dans le cas où le moment magnétique total n'est pas nul, on parle de systèmes ferrimagnétiques ; l'aimantation n'est pas nulle mais faible par rapport à l'aimantation des systèmes ferromagnétiques. Les trois types de magnétismes mentionnés appartiennent au magnétisme colinéaire, caractérisé par l'alignement parallèle des moments des spins. Il y a d'autres cas plus compliqué appartenant



au magnétisme non-colinéaire où les moments des spins varient d'un atome à un autre. Laskowski et Blaha [37] ont développé une version pour le magnétisme non-colinéaire appelée WIENncm (*a non-collinear magnetism version of WIEN2k*).

Les propriétés citées précédemment ne sont pas les seules calculées par le code WIEN2k. On peut calculer d'autres propriétés, comme les propriétés des phonons, les propriétés optiques non linéaires, les propriétés de transport, la constante d'interaction Coulombien  $U$ , ...etc.

### II.8. Conclusion

Le succès de l'avancement méthodologique investigué (la méthode LAPW+LO, la méthode DFT+U et le magnétisme non colinéaire...) aide à développer la méthode LAPW de base. En conséquence, la méthode FP-LAPW a vu un large usage comme technique de premier ordre qui sert à savoir la structure électronique des structures cristallines ordonnées dans le cadre de la DFT. Elle offre les réponses de la DFT pour beaucoup de problèmes grâce à sa haute précision. De plus, FP-LAPW est un algorithme de tous les électrons, applicable pour tous les atomes du tableau périodique, en particulier les métaux de transition et les terres rares, ainsi que pour les systèmes poly-atomiques.

L'implémentation de la méthode FP-LAPW a été suivie par un développement énorme au niveau de codes de calculs. En synchronisation avec l'avancement atteint dans le domaine des machines de calculs et clusters, plusieurs codes ont été réalisés. Parmi ces codes, le code WIEN2k: un code efficace qui permet de calculer plusieurs propriétés. A l'aide de ce code, beaucoup de matériaux, de divers types, sont investigués avec haute de précision. Les systèmes fortement corrélés, les systèmes avec propriétés optiques intéressantes, les systèmes de valences mixtes, les matériaux thermoélectriques et autres (voir le site officiel du code WIEN2k:

## La méthode LAPW et le code de calcul WIEN2K

---

[www.wien2k.at](http://www.wien2k.at)), sont des exemples démontrant le grand succès du code WIEN2k.

### Références

- [1] E. Louis, Akpabio. Applied Physics Research 2 (No. 2) (November 2010).
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev B **12**, 3060 (1975).
- [3] K. Schwarz, P. Blaha, S. B. Trickey, Mol. Phys. **108**, 21 (2010).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev **51**, 846 (1937).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
- [6] Site officiel du code WIEN2k. <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/lapw/>
- [7] H. Bross, Phys. Kondens. Mater **3**, 119 (1964).
- [8] H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schube and H. Stohr, Phys. Rev. B **2**, 3098 (1970).
- [9] D. J. Singh, H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [10] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [11] D. J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [12] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [13] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, L. Nordström, Phys. Rev. B **64**, 195134 (2001).
- [14] D. J. Singh, L. Nordström, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. (2006). *doi:10.1007/978-0-387-29684-5*.
- [15] L.F. Mattheiss, D.R. Hamann, Phys. Rev B **33**, 823 (1986).
- [16] H. Eschrig. The Fundamentals of Density Functional Theory. Institute for Solid State and Materials Research Dresden and University of Technology Dresden.
- [17] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [18] F. Rosicky, R Weinberger, F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [19] J. H. Wood, A.M. Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).
- [20] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).

- [21] A. H. MacDonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, *J. Phys. C* **13**, 2675 (1980).
- [22] T. L. Louks, “The Augmented plane Wave Method”, Benjamin, New York (1967).
- [23] J. Rath and A.F. Freeman, *Phys. Rev. B* **11**, 2109 (1975).
- [24] G. Lehmann , M. Taut, *Phys. Status Solid.* **54**, 469 (1972).
- [25] D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [26] H.J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev B* **16**, 1748 (1977).
- [27] P. E. Blochl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [28] J. Grotendorst, S. Blugel, D. Marx (Eds.). *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. **31**, pp. 85-129 ( 2006). ISBN 3-00-017350 1.
- [29] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [30] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Propertie. (Vienna University of Technology, Austria, 2001). Revised edition WIEN2k 17.1 (Released 07/03/2017). ISBN 3-9501031-1-2.
- [32] R. F. W. Bader, <http://www.chemistry.mcmaster.ca/bader/aim/>
- [33] B. El Ibrahimi, A. Jmiai , K. El Mouaden , R. Oukhrib, A. Soumoue, S. El Issami, L. Bazzi. *J. King Saud University – Science* **32**, 163 (2020).
- [34] A. Kokalj, *J. Mol. Graph. Model.* **17**, 176 (1999).
- [35] K. Schwarz, P. Blaha. *Computational Materials Science* **28**, 259 (2003).
- [36] K. Schwarz, *J. Solid State Chemistry* **176**, 319 (2003).
- [37] R.Laskowski, P. Blaha. *Physical Review B* **69**, 140408 (2004).

# Chapitre III

## Résultats et discussion

## Résultats et discussion

---

### III. Résultats et discussion

#### III.1. Détails des calculs

En utilisant le code WIEN2k, nous avons calculé les propriétés physiques à 0 K des composés intermétalliques ternaires de types  $Re_3Pd_2Sn_2$ ,  $Re=Yb, Eu$ . Les méthodes des ondes planes augmentées (linéarisées) plus orbitales locales ont été utilisées (LAPW+LO et APW+LO).

Les paramètres de convergences ci-dessous sont fixés pour exécuter les calculs, et sont conservés constants pour pouvoir comparer les précisions des approximations utilisées dans ce travail :

Le cut-off de l'onde plane a été fixé à 8 ; il est défini par le produit de plus petit rayon de la sphère muffin-tin (MT) et la plus large magnitude du vecteur de réseau réciproque ( $R_{MT} * K_{MAX}$ ).

Les valeurs des rayons MT (RMT) sont fixées comme suit : 2.50 *au* (*atomic unit*) pour Yb, 2.27 *au* pour Pd et Sn dans le composé  $Yb_3Pd_2Sn_2$ , et 2.50 *au* pour Eu, 2.42 *au* pour Pd et Sn dans le composé  $Eu_3Pd_2Sn_2$ .

La valeur maximum de  $l$  a été fixé à  $l_{max}=10$  pour les ondes partiales utilisées à l'intérieur des sphères.

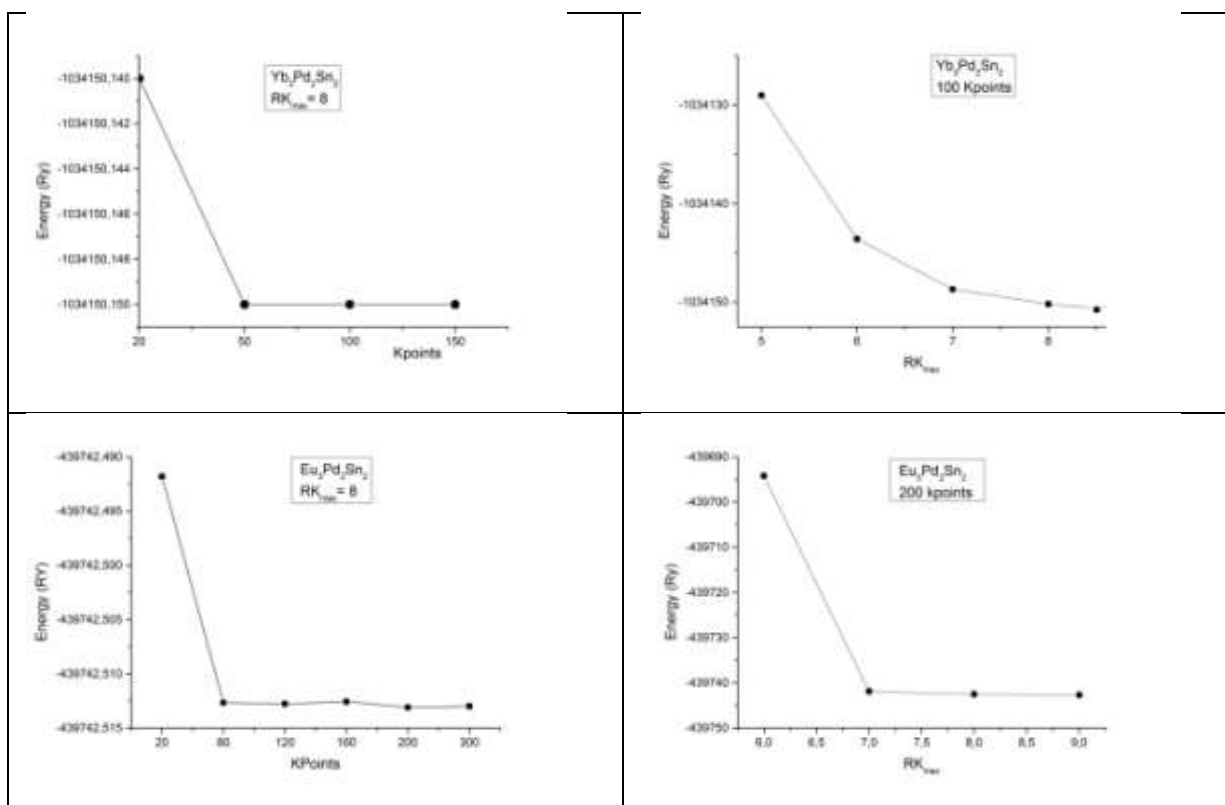
La plus large magnitude de vecteur pour l'expansion de la densité de charge en série de Fourier a été fixée à  $G_{max}=12 \text{ au}^{-1}$ .

Une k-mesh de 36 et une autre de 72 k-points spéciales sont générées pour les composés  $Yb_3Pd_2Sn_2$  et  $Eu_3Pd_2Sn_2$  respectivement dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ); l'équivalent de 200 et 400 k-points pour les composés  $Yb_3Pd_2Sn_2$  et  $Eu_3Pd_2Sn_2$  respectivement.

Le critère de convergence d'énergie (par défaut) a été choisi d'être 0.0001 Ry.

## Résultats et discussion

Ces paramètres sont choisis suite à un test de convergence (voir la Figure 8). Dans ce cadre, on a effectué deux calculs pour chaque composé afin de voir les variations d'énergie totale en fonction de  $R_{MT} * K_{MAX}$  à nombre de k-points constant, et en fonction de nombre de k-points à  $R_{MT} * K_{MAX}$  constant. Concernant le composé  $Yb_3Pd_2Sn_2$ , pour  $R_{MT} * K_{MAX} = 8$ , l'énergie totale en fonction de k-points demeure constante à partir de k-points = 50, et pour k-points = 100 ; l'énergie totale en fonction de  $R_{MT} * K_{MAX}$  commence à s'établir à partir de  $R_{MT} * K_{MAX} = 8$ . De même, pour le composé  $Eu_3Pd_2Sn_2$ , l'énergie totale demeure constante à partir de  $R_{MT} * K_{MAX} = 7$  à k-points = 200, et à partir de k-points = 80 à  $R_{MT} * K_{MAX} = 7$ .



**Figure 8:** Variation de l'énergie totale en fonction de k-points à  $R * K_{max}$  constant et en fonction de  $R * K_{max}$  à k-points constant pour les deux composés intermétalliques,  $Yb_3Pd_2Sn_2$  (haut) et  $Eu_3Pd_2Sn_2$  (bas).

Puisque l'approximation LDA simple ne peut pas décrire suffisamment la corrélation forte *on site* (strong onsite correlation) entre les électrons *4f* des

## Résultats et discussion

Yb/Eu, nous avons utilisé la méthode LSDA+U. Pour cela, nous avons estimé la constante effective d'interaction Colombienne pour Yb/Eu à l'état divalent,  $U_{\text{eff}} = U - J$  ( $U$  est le paramètre de Coulomb et  $J$  est le paramètre d'échange), par la méthode dite 'DFT contrainte' fournie par Madsen and Novak [1], dans laquelle les électrons  $4f$  sont traités comme électrons de cœur, pour désactiver toute hybridation avec d'autres électrons. En conséquence, nous avons annulé la symétrie, pour traiter les atomes individuellement, et modifié les nombres d'occupations de l'état  $4f$  pour un seul atome Yb/Eu (considéré comme impureté), afin d'ajouter un électron en une des deux fenêtres de calcul et éliminer un électron de l'autre. Ainsi, en fixant l'énergie de linéarisation bien au-dessus du niveau de Fermi, les états  $4f$  sont supprimés des bases APWs dans les sites des impuretés. Pour nos composés, deux calculs sont exécutés avec une super-cellule  $1 \times 1 \times 1$  dans lesquelles les configurations  $4f$  des deux atomes (un atome pour chaque composés) impuretés considérés sont forcées pour satisfaire l'équation dérivée par Anisimov and Gunnarsson [2];

$$U_{\text{eff}} = \left\{ \epsilon_{4f\uparrow} \left[ \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right] - \epsilon_F \left[ \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right] \right\} - \left\{ \epsilon_{4f\uparrow} \left[ \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right] - \epsilon_F \left[ \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right] \right\} \quad (\text{III. 1})$$

Où chaque terme dans les accolades réfère à la différence entre les valeurs propres des électrons  $4f$  de spin up et l'énergie de Fermi pour les deux configurations;  $(n+1)$  électrons et  $(n-1)$  électrons.

Après avoir calculé  $U_{\text{eff}}$ , nous avons utilisé les valeurs calculées dans les sites Yb/Eu pour planifier un calcul LSDA+U sur les orbitales  $4f$ . Pour la correction du double comptage (double counting correction: DCC), nous avons choisi les méthodes *around mean field* (AMF) [3] et *self-interaction correction* (SIC) [4,5] pour les composés  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  respectivement.



## Résultats et discussion

Ainsi, La méthode HF a été appliquée pour Yb/Eu sur les orbitales  $4f$  seulement. L'échange de LDA a été remplacé par l'échange exact et la fraction d'échange de Hartree-Fock a été fixée à 0.25 pour les deux composés. Les données d'entré sont présentées dans le Tableau 1 et la Figure 9.

**Tableau 1: Positions de Wyckoff et coordonnées atomiques normalisées des composés intermétalliques [6].**

<i>Composé</i>	<i>Atome</i>	<i>Position de Wyckoff</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
<i>Yb<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub></i>	<b>Pd1</b>	8e	0.019	0.3517	0.0903
	<b>Yb1</b>	8e	0.196	0.6778	0.0981
	<b>Pd2</b>	8e	0.281	0.1146	0.0889
	<b>Yb2</b>	8e	0.505	0.4296	0.0973
	<b>Yb3</b>	4d	0.004	0.5108	¼
	<b>Yb4</b>	4d	0.295	0.2437	¼
	<b>Sn1</b>	4d	0.503	0.0650	¼
	<b>Sn2</b>	4d	0.209	0.8275	¼
	<b>Sn3</b>	4c	0.308	¼	0
	<b>Sn4</b>	4a	0	0	0
<i>Eu<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub></i>	<b>Eu1</b>	8e	0.147	0.108	0.0979
	<b>Eu2</b>	4d	0.643	0.251	¼
	<b>Sn1</b>	4d	0.638	¼	0
	<b>Sn2</b>	4d	0.154	0.397	¼
	<b>Pd1</b>	8e	0.383	0.4678	0.0877

## Résultats et discussion

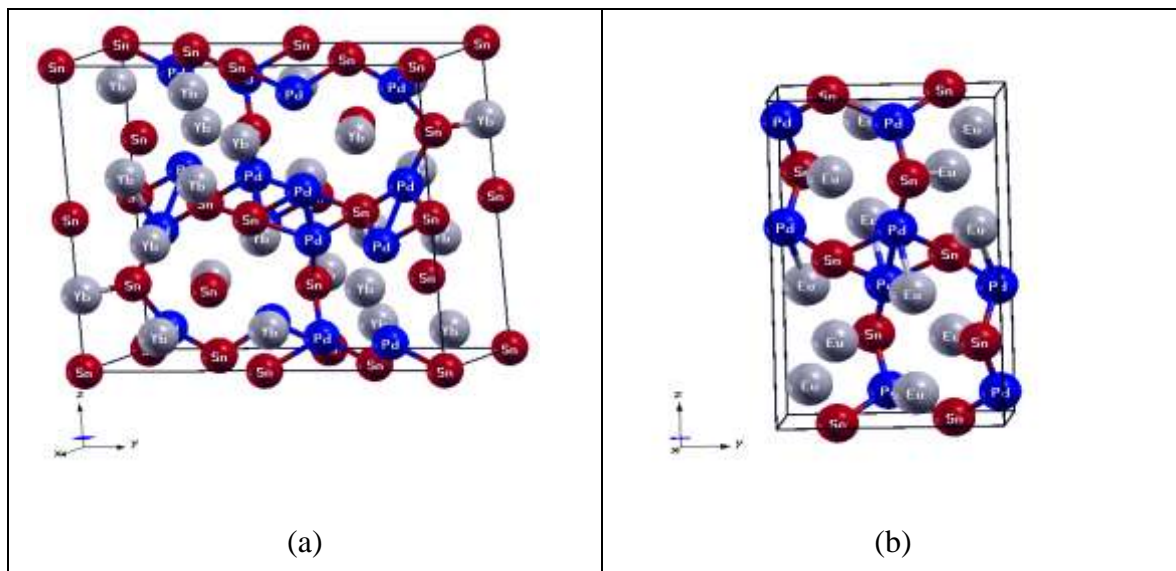


Figure 9: (a): maille élémentaire du composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , maille élémentaire du composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Les composés sont visualisés par le programme xcrysden package [7].

### III.2. Résultats et discussion

#### III.2.1. Le constant effectif d'interaction de Colomb $U_{\text{eff}}$

Suite à la méthode de DFT contrainte, décrite précédemment, les calculs ont donné 5.96 et 6.66 eV for  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Yb}^{2+}$  respectivement. On a pris en compte l'effet de *screening* des électrons de 6s et 5p sur les électrons 4f pour réduire  $U_{\text{eff}}$ , défini par Anisimov et Gunnarsson par l'énergie fournie pour déplacer un électron de 4f entre deux atomes. Nos résultats sont généralement acceptables. Pour les ions  $\text{Eu}^{2+}$ , nous n'avons pas trouvé de valeurs de  $U_{\text{eff}}$  pour les comparer avec les nôtres, cependant, on a trouvé les valeurs 9.12 [8] et 10 [9] eV pour les ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Il a été constaté que  $U_{\text{eff}}$  est en correspondance avec l'ionicité [10]; en conséquence, notre valeur calculée pour  $\text{Eu}^{2+}$  est raisonnable. Pour  $\text{Yb}^{2+}$ , la valeur expérimentale doit être entre 5 et 7 eV suite à l'expérience de photoémission [9]. En outre, dans un ancien calcul, Antonov et al. [10] ont trouvé la valeur égale à 5.3 eV. Alors, dans ce travail, le  $U_{\text{eff}}$  pour  $\text{Yb}^{2+}$  a été bien estimé.

### III.2.2. Propriétés structurales

L'énergie totale détermine les propriétés des matériaux. Une fois calculée, d'autres propriétés peuvent être calculées [11]. Le volume et les paramètres de mailles sont les plus proches paramètres à l'énergie totale [12]; ils peuvent être dérivés à partir de l'énergie minimum, correspondant à l'équilibre de matériau étudié.

Pour calculer les paramètres de maille de nos matériaux, on est passé par trois étapes pour chaque composé :

- On a déterminé le volume à l'équilibre en calculant l'énergie totale pour des volumes différents, puis les résultats sont utilisés pour tracer l'équation d'état de Murnaghan [13] (Equation Of State: EOS) – équation 2–. Durant cette étape, le module d'élasticité –équation 3– et sa première dérivée ont été calculés.
- On a déterminé le rapport  $b/a$  à l'équilibre en calculant l'énergie totale contre  $b/a$  à volume et rapport  $c/a$  constants.
- Dans la troisième étape, On a déterminé le rapport  $c/a$  à l'équilibre en calculant l'énergie totale contre  $c/a$  à volume et rapport  $b/a$  constants.

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

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

Maintenant, on peut écrire une relation entre ces trois quantités d'équilibre –voir l'équation 4–, puis conclure avec les paramètres de maille:

$$V = \left( \frac{c}{a} \right) \cdot \left( \frac{b}{a} \right) \cdot a^3 \quad (\text{III. 4})$$

## Résultats et discussion

**Tableau 2:** Paramètres de maille calculés pour les composés intermétalliques  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , le module d'élasticité  $B$  et sa première dérivée  $B'$  en utilisant les méthodes LDA, LSDA et LSDA+U. Les valeurs de  $U$  utilisées pour LSDA+U sont 5.96 et 6.66 eV pour Eu et Yb respectivement. \* Valeurs Expérimentales [6].

Composé	Méthode	$V$ ( $\text{nm}^3$ )	$c/a$	$b/a$	$a$ (nm)	$b$ (nm)	$c$ (nm)	$B$ (GPa)	$B'$
$\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$	EXP*	1.3611	2.381	2.89	0.58262	1.68393	1.38735	/	/
	LDA	1.265	2.388	2.921	0.56603	1.65338	1.35169	85.27	5.39
	LSDA	1.2671	2.392	2.918	0.56622	1.65224	1.35441	84.12	5.05
	LSDA+U	1.2656	2.386	2.924	0.56609	1.65524	1.35068	85.27	5.39
$\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$	EXP*	0.74521	2.338	1.451	0.60335	0.87554	1.41087	/	/
	LSDA	0.63931	2.329	1.451	0.57406	0.83296	1.33699	91.28	5.14
	LSDA+U	0.67266	2.331	1.47	0.58125	0.85431	1.35471	78.76	5.45

Les résultats de ces optimisations sont rapportés dans le Tableau 2 et les Figures 10, 11 et 12. Il est bien connu que l'approximation LDA sous-estime le volume et les paramètres de la maille élémentaire à l'équilibre [14], nos résultats sont généralement très satisfaisants.

Pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , le volume et les paramètres de maille estimés dépendent légèrement de la méthode utilisée ; les trois méthodes (LDA, LSDA et LSDA+U) ont donné presque le même résultat, avec une bonne précision relative pour la méthode LSDA (voir Tableau 3). L'erreur absolue dépend faiblement de la méthode utilisée. Bien que l'approche LDA+U maîtrise quelques déficiences majeures de la méthode LDA, comme par exemple le comportement métallique des isolateurs de Mott, elle reste encore une méthode d'un-électron (*one-electron method*), parce qu'elle est basée sur l'approximation de champ moyen statique. Elle échoue complètement pour les métaux fortement corrélés dans lesquelles les électrons révèlent simultanément des propriétés localisés et itinérantes [15].

## Résultats et discussion

Tableau 3: Erreurs absolu sur les propriétés structurales calculées des composés intermétalliques  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ .

Composé	Méthode	Erreur absolu (%)					
		$V$	$c/a$	$b/a$	$a$	$b$	$c$
$\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$	LDA	7.061	0.294	1.073	2.847	1.814	2.57
	LSDA	6.906	0.462	0.969	2.815	1.882	2.374
	LSDA+U	7.016	0.21	1.176	2.837	1.704	2.643
$\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$	LSDA	14.21	0.385	0	4.855	4.863	5.236
	LSDA+U	9.736	0.299	1.309	3.663	2.425	3.981

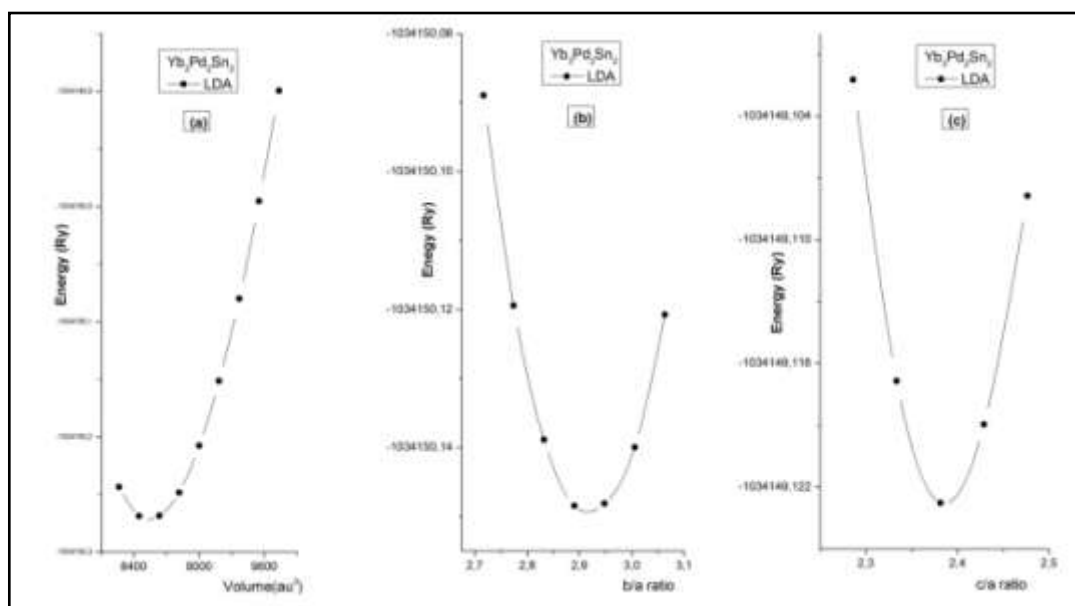


Figure 10: (a), (b) and (c); variation de l'énergie totale en fonction de volume, rapport  $c/a$  et rapport  $b/a$  respectivement pour le composé intermétallique  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  en utilisant la méthode LDA.

## Résultats et discussion

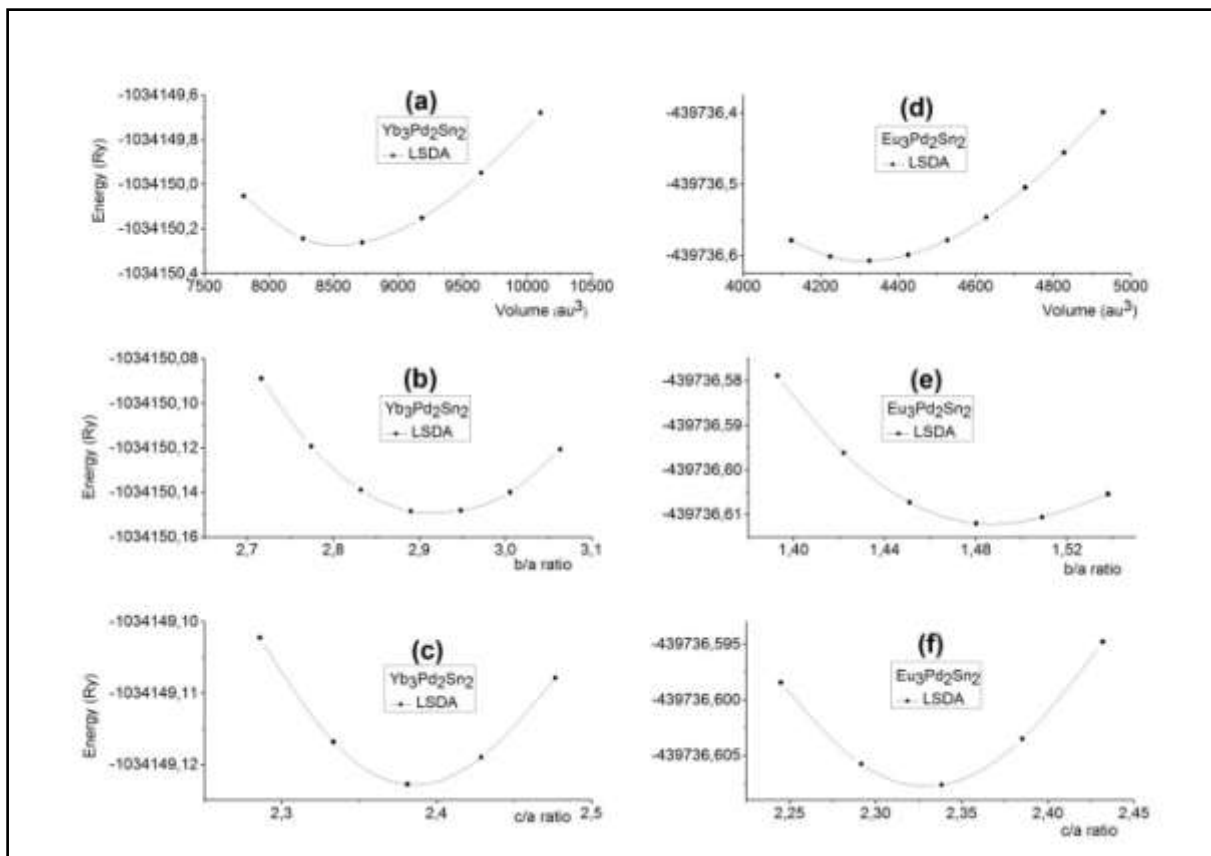


Figure 11: (a), (b) and (c) : variation de l'énergie totale en fonction de volume, rapport c/a et rapport b/a respectivement pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . (d), (e) and (f) : variation de l'énergie totale en fonction de volume, rapport c/a et rapport b/a respectivement pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ .

Pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , les méthodes LDA simple et LDA+U n'ont pas donné de résultats ; cependant, la méthode LSDA+U a donné de bons résultats par rapport à la méthode LSDA. Pour le module d'élasticité et sa première dérivée, nous n'avons pas trouvé des résultats précédents pour les comparer avec les nôtres.

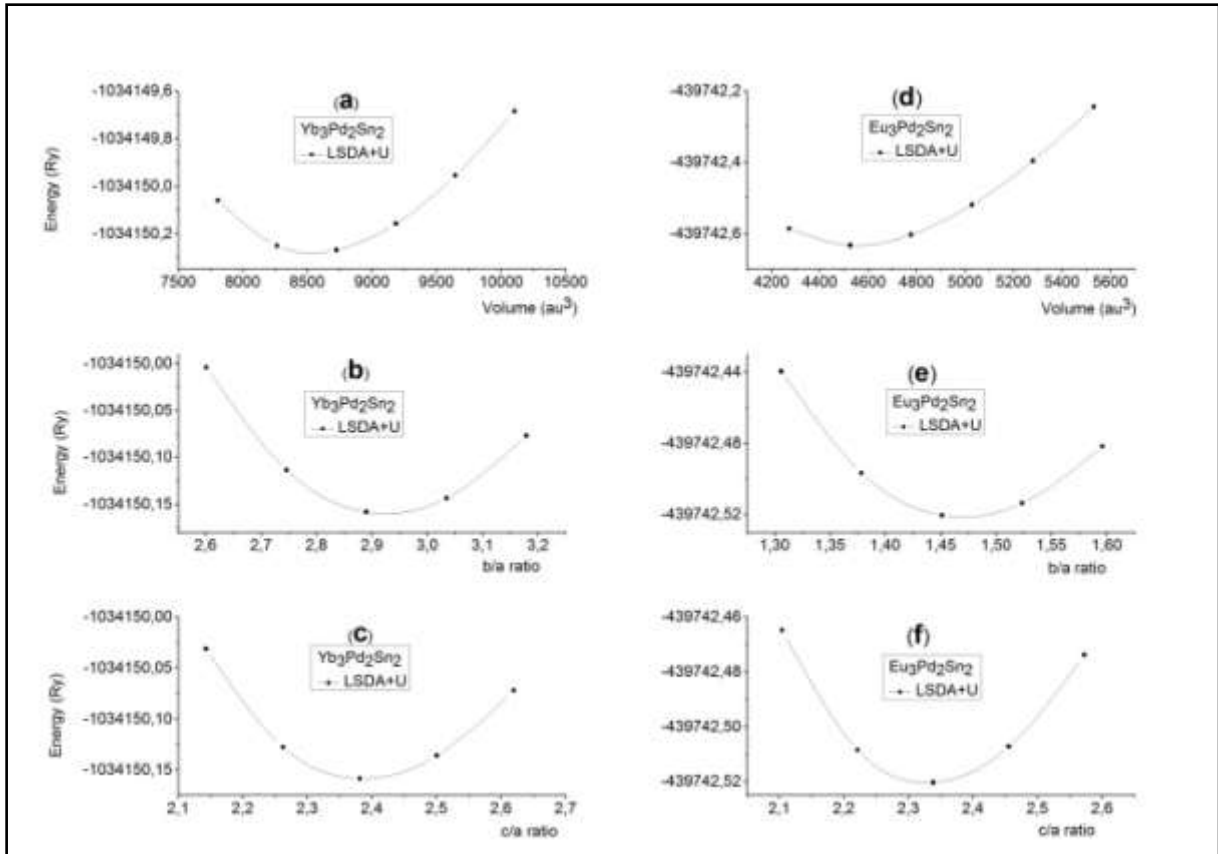


Figure 12: (a), (b) and (c) : variation de l'énergie totale en fonction de volume, rapport  $c/a$  et rapport  $b/a$  respectivement pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . (d), (e) and (f) : variation de l'énergie totale en fonction de volume, rapport  $c/a$  et rapport  $b/a$  respectivement pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Résultats obtenues avec LSDA+U. Les valeurs de  $U$  sont 6.66 et 5.96 eV pour Yb et Eu respectivement.

### III.2.3. Densité des états (DOS)

On présente les résultats du calcul de la densité des états (DOS: *density of states*) pour les deux composés dans les Figures 13 et 14. Les résultats montrent que le niveau de Fermi (axe pointillé) est localisé dans la région continue (la bande de valence), indiquant que nos composés ont un caractère métallique.

Pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , la DOS de spin up et l'autre de spin down sont égaux, cela confirme l'absence de l'ordre magnétique. En plus, on remarque une cuspide dans la densité des états d'Yb, ce qui signifie la présence

## Résultats et discussion

d'hybridation  $c-f$ ; hybridation entre les électrons de conduction et les électrons  $4f$  de l'ytterbium ( $[Xe] 4f^{14}6s^2$ ).

Pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , la DOS de spin up et l'autre de spin down ne sont pas égales ; la différence d'énergie entre les états  $4f$ , up et down, pour l'euporium est d'environ 4.5 eV en utilisant les méthodes LSDA et HF, et 10 eV en utilisant la méthode LSDA+U; ces résultats montrent un cas magnétique. Similairement avec la densité des états de Yb, on remarque une cuspide distincte autour de niveau de Fermi pour les états up  $4f$  de l'euporium, cela montre l'hybridation  $c-f$ ; hybridation entre les électrons de conduction et les électrons  $4f$  de l'euporium ( $[Xe] 4f^76s^2$ ). Cette cuspide se trouve au-dessous du niveau Fermi dans la méthode LSDA+U (environ -1.5 eV).

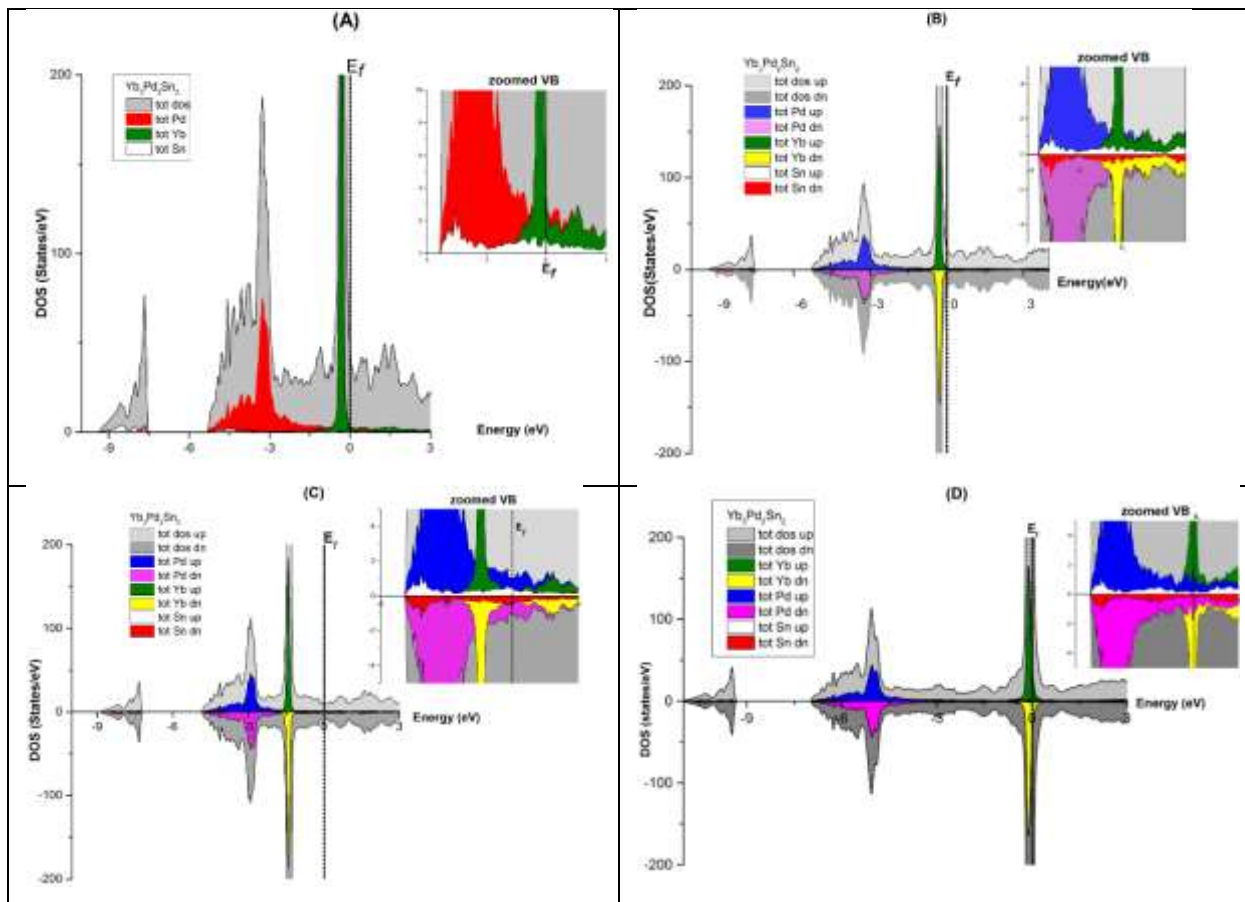
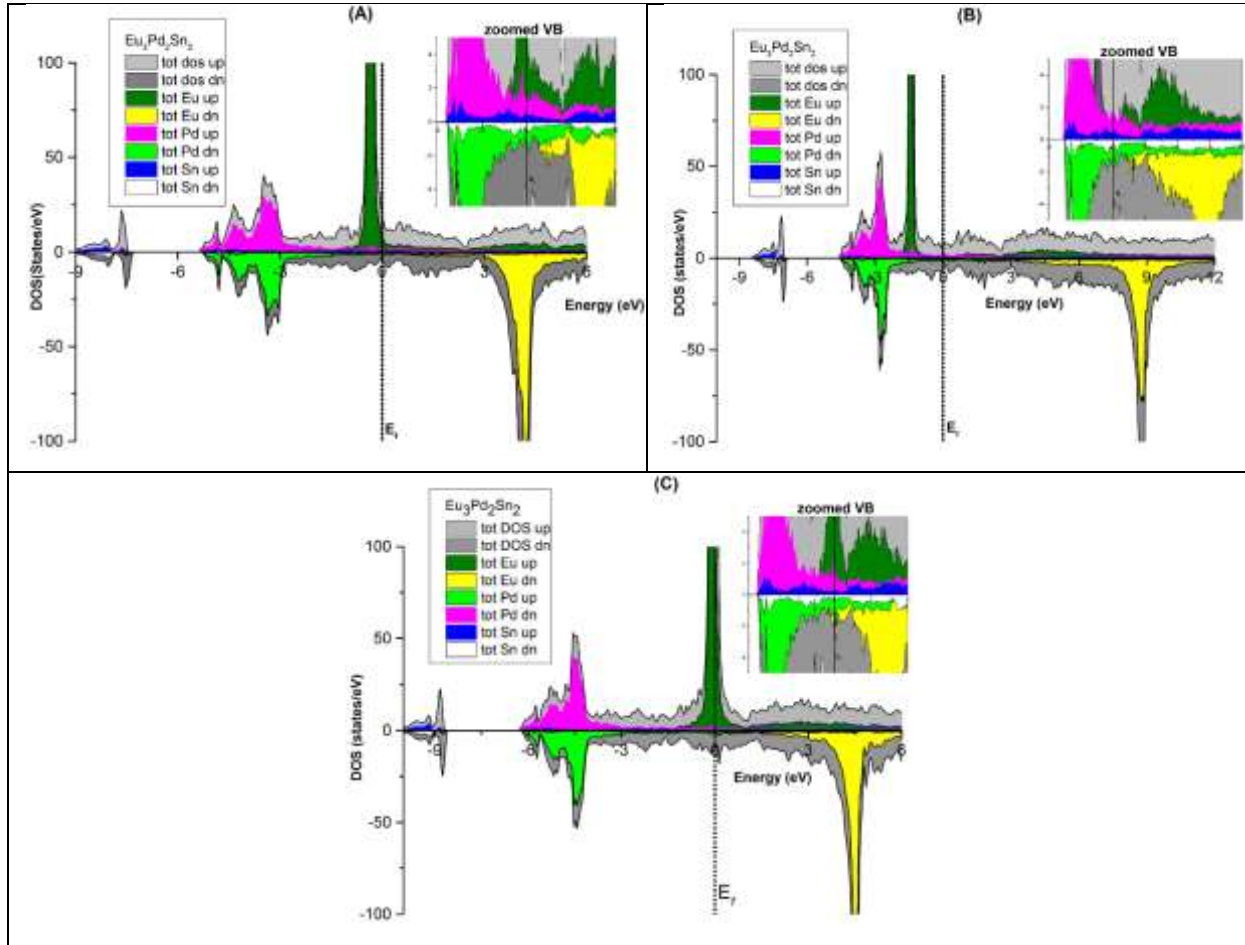


Figure 13: Les densités des états, totale et projetée, du composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  en utilisant les méthodes LDA (A), LSDA (B), LSDA+U (C) et HF (D). Les petits graphes en haut à droite sont faits pour montrer les petites contributions. La méthode LSDA+U a été utilisée avec  $U=6.66$  eV pour l'ytterbium.  $E_F$  représente le niveau de Fermi.



## Résultats et discussion

Dans les deux composés, pour les énergies  $E < -1$  eV, le palladium *Pd* et le tin *Sn* contribuent largement dans la bande de valence, indiquant la présence des liaisons chimiques entre *Pd* et *Sn*.



**Figure 14: Densités des états, totale et projetée, du composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  en utilisant les méthodes LSDA (A), LSDA+U (B) et HF (C). Les petits graphes en haut à droite sont faits pour montrer les petites contributions. La méthode LSDA+U a été utilisée avec  $U=5.96$  eV pour l'euporium.  $E_F$  représente le niveau de Fermi.**

Par rapport aux méthodes LSDA et HF, il est notable que la méthode LSDA+U échoue à décrire l'hybridation *c-f* entre les électrons *4f* de l'ytterbium/euporium et les électrons de conduction dans les deux composés étudiés. Dans certaines limites, nos calculs donnent le même résultat avec les calculs rapportés par Solokha et *al.* [6] pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Cependant, pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , nous n'avons pas trouvé un ancien calcul pour le DOS pour le comparer avec le notre. Une contribution similaire de l'euporium à

## Résultats et discussion

---

la densité des états est atteinte dans le composé *EuPdP* élaboré par C.Felser et al. [16].

La densité des états fournit également une clé efficace pour apercevoir la nature des liaisons chimiques existant dans un solide. Les Figures 15(a-e) et 16(a-e) présentent les densités partielles des états pour les atomes des deux composés. D'après ces deux figures, l'analyse des profils de la densité des états des deux composés permet de noter l'influence des liaisons chimiques dans les deux composés par les structures électroniques des atomes constitutionnels.

Pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , la bande de valence est dominée par les états  $4f$  des atomes Yb près de l'énergie de Fermi (couche de valence élevée), ce qui confirme l'existence d'hybridation  $c-f$  mentionné précédemment (voir Figure 15(b)). La figure 15(c) montre une capsule très petite des états  $d$ -Pd est observée près du niveau de Fermi (environ 0.5 states/eV négligeable devant 100 states/eV des états  $4f$  d'atome Yb) signifie que ces états contribuent faiblement à la conduction électrique dans ce composé. Pour les états énergétiques situent entre -5 et -1 eV, la densité des états provient des états  $d$ /Pd et  $p$ /Sn, en conséquence, le mécanisme principales des liaisons chimiques entre les atomes Pd et Sn est l'hybridation entre les états  $d$ /Pd et  $p$ /Sn. L'analyse quantitatif de la figure 15(e) dans cet intervalle d'énergie montre que ces liaisons sont de nature covalente et ionique en même temps: covalente puisque les deux états mentionnés sont hybridés et dégénérés sur l'intervalle [-5;-1] eV et même au dessus de niveau énergétique de Fermi, et ionique puisque les valeurs de DOS des deux états  $d$ /Pd et  $p$ /Sn ne sont pas égales.

Pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , la Figure 16(a-e) présente la densité des états pour les spins majoritaires (spin up). L'analogue des profils DOS de ce composé et les autres du composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  est très clair. En conséquence, les liaisons chimiques entre les atomes Sn et Pd sont de nature covalente et ionique

## Résultats et discussion

---

de la même façon que dans le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Aussi, la contribution principale dans la conductivité électrique dans ce composé vient des électrons  $4f$  des atomes Eu.

Les résultats de PDOS obtenues dans notre travail est en correspondance avec les résultats expérimentaux rapportés par Solokha *et al.* [6], qui disent que les deux composés intermétalliques sont polaires d' où les atomes Pd et Sn forment un réseau en faisant des liaisons chimiques et les ions  $\text{Re}^{2+}$  sont intégrés dans ce réseau.

## Résultats et discussion

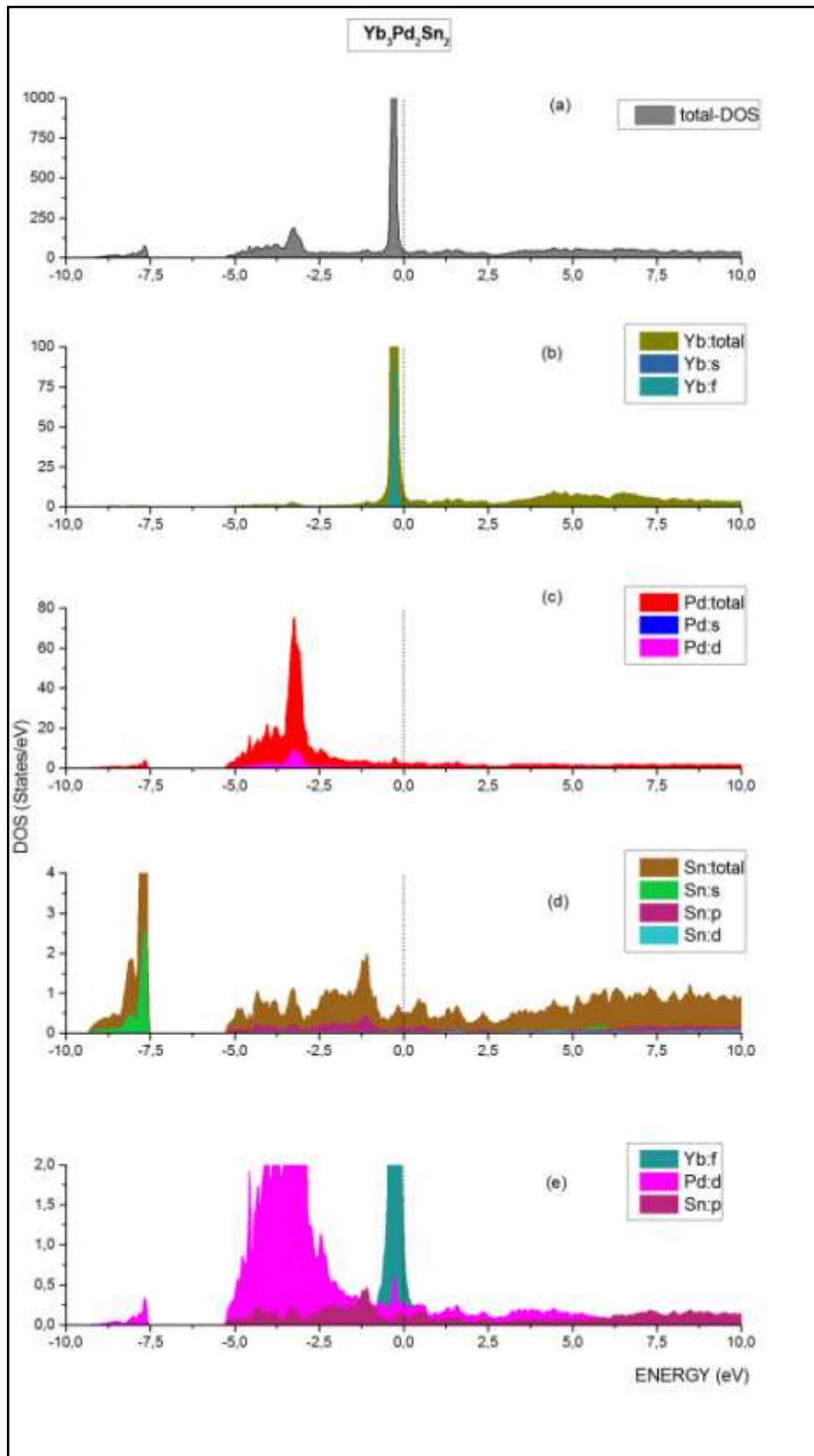


Figure 15 : Densités des états totale et partial pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  en utilisant l'approximation LSDA.

## Résultats et discussion

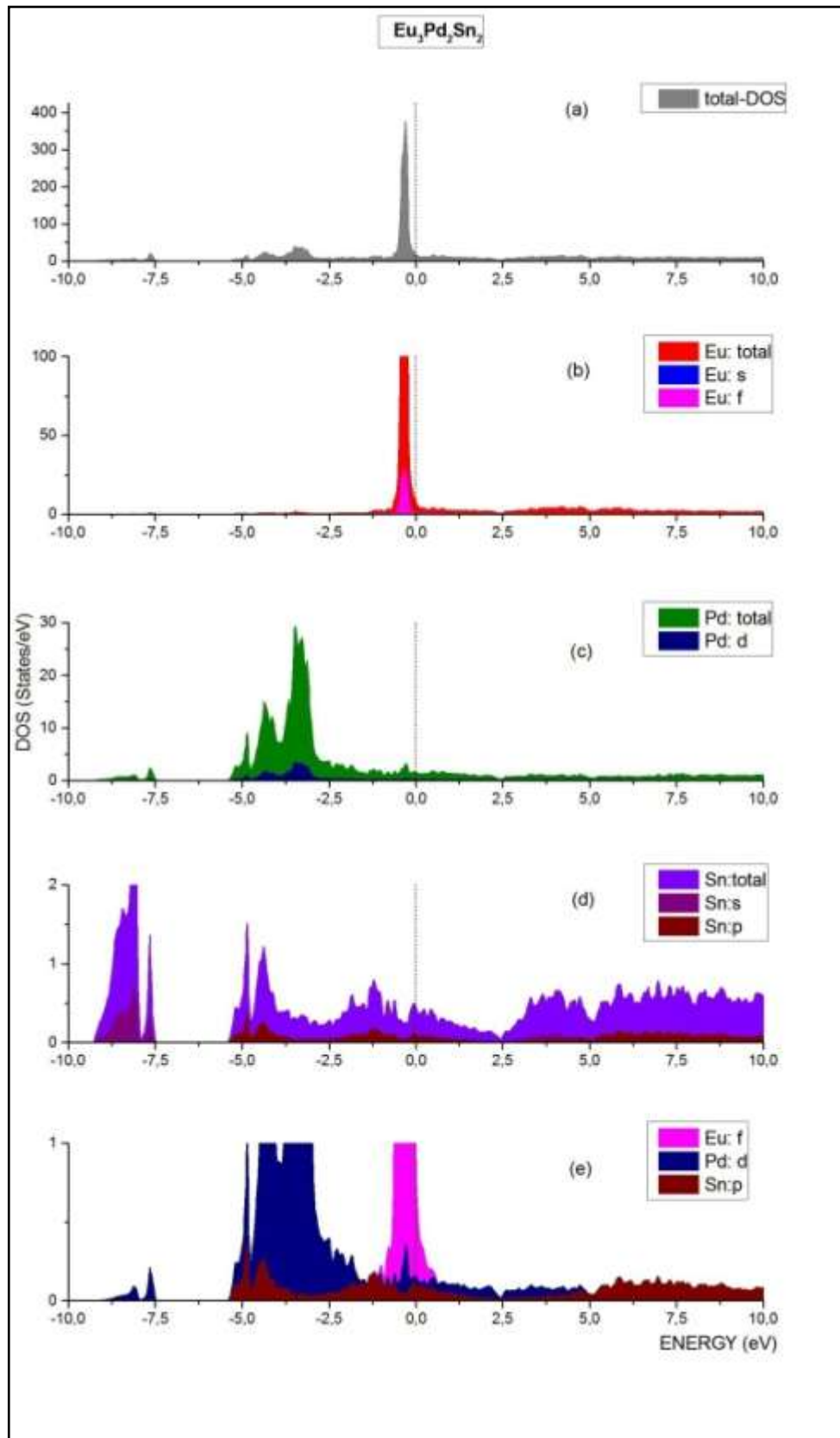


Figure 16 : Densités des états totale et partial pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  en utilisant l'approximation LDA.

## Résultats et discussion

### III.2.4. La densité de charge:

La distribution spatiale de la densité de charge électronique par maille est obtenue en calculant la densité de charge électronique des deux composés en utilisant le programme Xcrysden. Les résultats sont rapportés dans Les Figures 17 et 18, où les contours de la densité de charge électronique sont tracés pour les composés  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  dans les plans cristallins  $(\bar{1}30)$  et  $(\bar{1}60)$  respectivement.

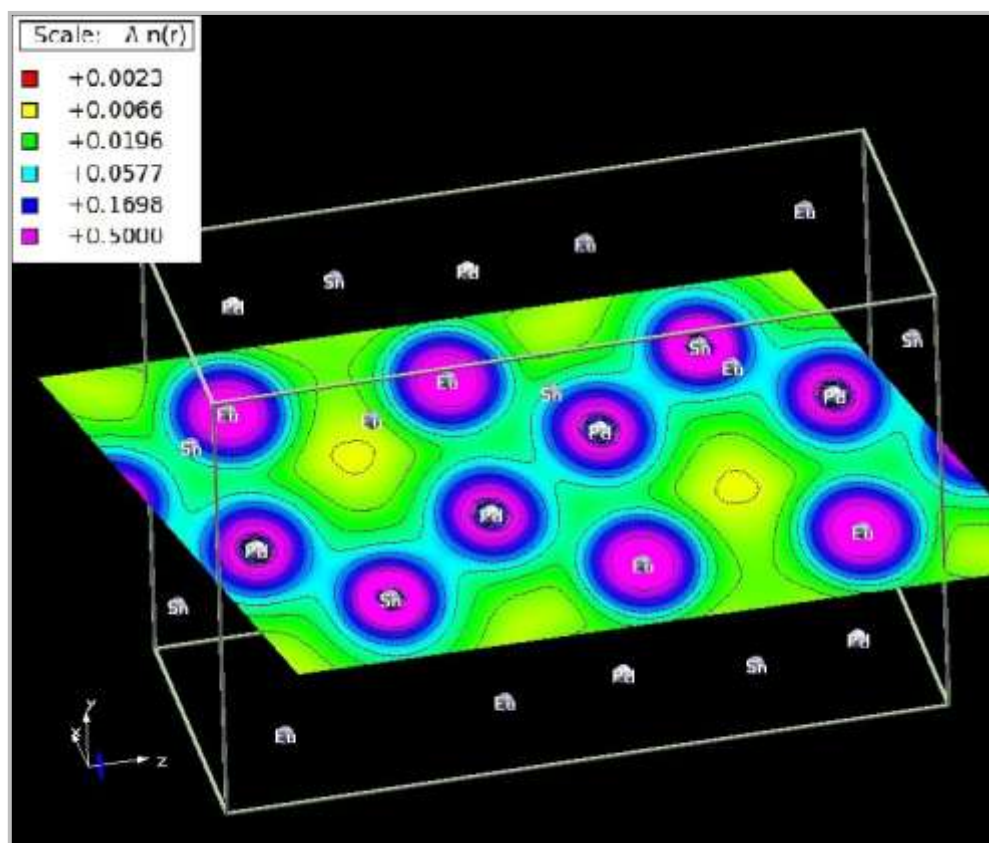


Figure 17 : Contours de la densité de charge dans le plan cristallin  $(\bar{1}30)$  pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Seulement les atomes situés aux centres des contours appartiennent au plan  $(\bar{1}30)$ .



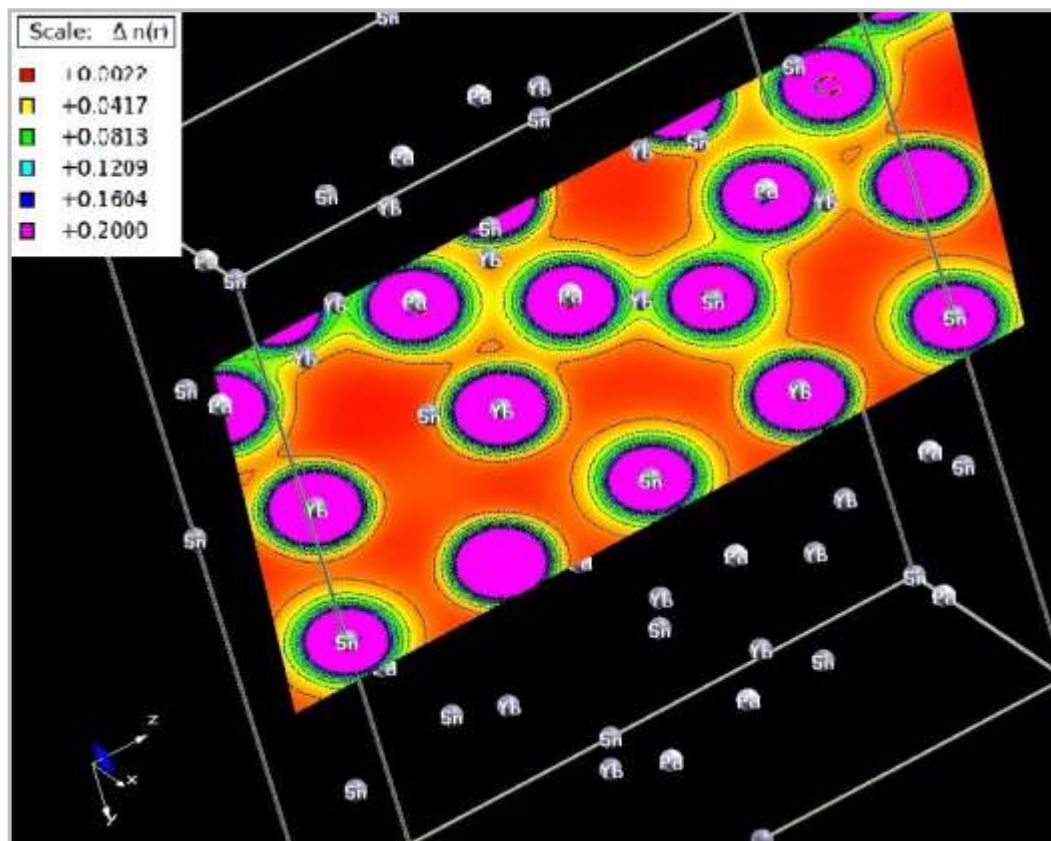


Figure 18: Contours de la densité de charge dans le plan  $(\bar{1}60)$  pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Seulement les atomes situés aux centres des contours appartiennent au plan  $(\bar{1}60)$ .

D'après les deux contours de la densité de charge électronique, on voit que les atomes Pd et Sn sont encadrés par une même ligne, ce qui signifie la nature covalente de la liaison chimique entre ces deux atomes dans les deux composés étudiés. Cette liaison covalente est dépendante de la petite différence de l'électronégativité selon l'échelle de Pauling [17] entre Pd (2.20) et Sn (1.82). En effet, la liaison covalente résulte de l'hybridation  $pd$  entre le cation Sn et l'anion Pd. D'autre part, chaque atome Re (Re = Eu, Yb) est entouré individuellement par des lignes de contours presque uniformes indiquant la nature métallique de liaisons chimiques entre les atomes Re-Re dans les deux composés.

### III.2.5. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique total (par maille élémentaire) et, les moments magnétiques des ions d'ytterbium et d'euporium pour les deux composés sont présentés dans le Tableau 4. Le moment magnétique total et les moments magnétiques des ions de d'ytterbium dans le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  sont presque nuls. Bien que  $\text{Yb}^{3+}$  a un comportement magnétique, Yb est en état divalent dans tous les sites cristallographiques dans le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Ces résultats sont en accord avec les mesures magnétiques rapportées par Solokha et *al.* [6]. Pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , les valeurs de moments magnétiques calculées sont plus petites que la valeur expérimentale rapportée par Curlík et *al.* [18] ( $7.94 \mu_B$ ). On remarque aussi que les valeurs calculées dépendent de la méthode utilisée; le meilleur résultat a été réalisé avec la méthode HF.

Pour déterminer l'état fondamental magnétique du composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , on a calculé l'énergie minimum, en optimisant le volume d'équilibre pour une configuration ferromagnétique (FM) et quatre autres antiferromagnétiques (AFM) –voir la Figure 19-, en utilisant la méthode LSDA+U. Les résultats sont résumés dans la Figure 20. Par conséquent, un état fondamental ferromagnétique a été atteint. Les configurations antiferromagnétiques AFM1 et AFM2 donnent les mêmes résultats; leurs énergies sont plus grandes par environ 0.1 Ry par rapport à l'énergie de la configuration FM.



## Résultats et discussion

Tableau 4: Moment magnétique total et moment magnétique atomique de Yb/Eu dans les composés  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ .

Compound	site	Magnetic moment ( $\mu_B$ )			Magnetic moment in cell ( $\mu_B$ )			Interstitial magnetic moment ( $\mu_B$ )		
		LSDA	LSDA+U	HF	LSDA	LSDA+U	HF	LSDA	LSDA+U	HF
$\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$	Yb1	0.001	0.001	-0.000						
	Yb2	0.000	-0.000	-0.000						
	Yb3	-0.000	-0.000	-0.000	-0.01	0.03	-0.00	0.00	0.02	-0.00
	Yb4	-0.004	0.001	-0.000						
$\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$	Eu1	6.663	6.898	6.92	83.12	85.22	84.81	3.5	2.74	2.17
	Eu2	6.644	6.887	6.913						

A notre connaissance, jusqu'à maintenant l'état fondamental de  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  n'est pas déterminé; Curlík et al. [18] ont montré que ce composé a un état fondamental compliqué. Bien que le code WIEN2k ne puisse traiter que le magnétisme colinéaire, il n'est pas possible de déterminer l'état fondamental exact de notre composé.

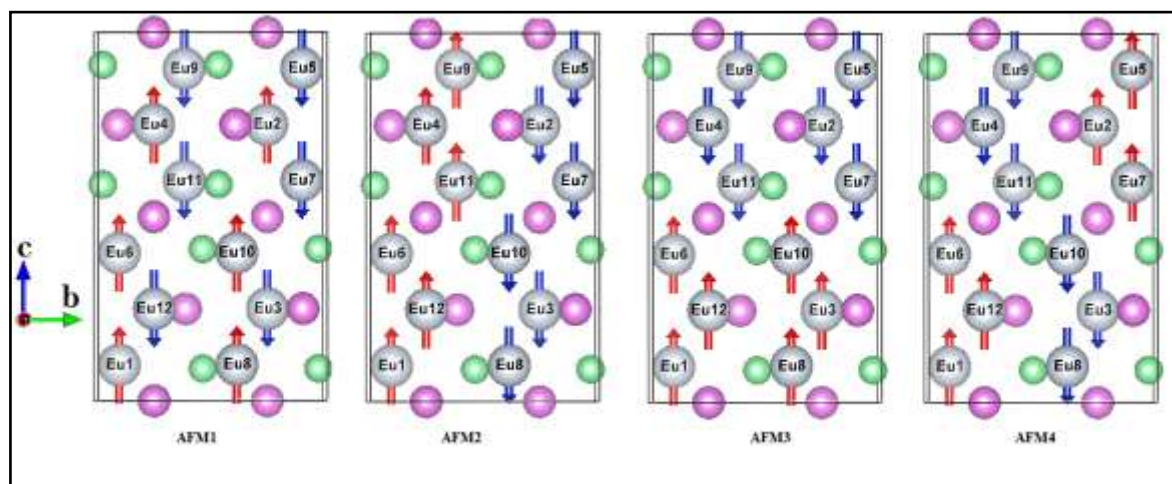
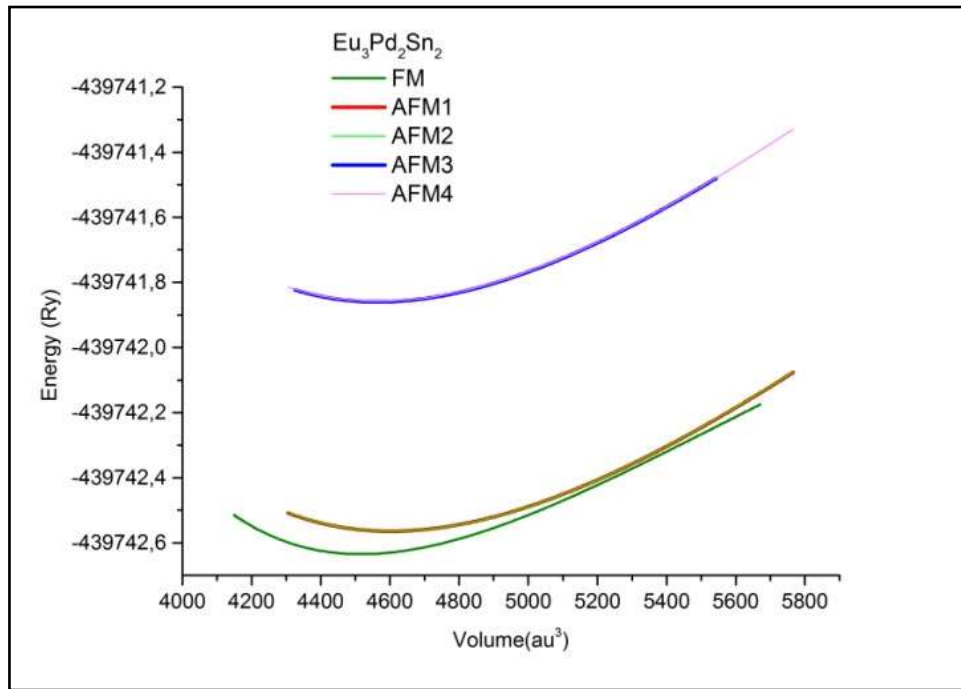


Figure 19: Configurations antiferromagnétiques du composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Pour la configuration ferromagnétique, tous les atomes Eu ont le même moment magnétique de spin up. Les figures sont générées avec le programme VESTA [19].



**Figure 20:** Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les configurations AFM du composé intermétallique  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , en utilisant la méthode LDA+U. La valeur de U utilisée est 5.96 eV.

### III.2.6. Les propriétés élastiques

Les modules d'élasticité sont des propriétés intrinsèques du matériau et des paramètres clés pour le développement et le génie des matériaux. On peut les déterminer expérimentalement ainsi on peut les prédire à l'aide de la DFT. Dans cette partie, on présente les propriétés élastiques calculées par le programme IRelast rapporté par M. Jamal et *al.* [20] et intégré dans le code WIEN2k (à partir de la version 2014). Ce programme est fondé sur la méthode dite « l'approche énergétique » discutée par Stadler et *al.* [21] et Wen et *al.* [22] dans laquelle les constantes d'élasticité sont calculées à partir de l'énergie totale de l'état fondamental. Autrement, IRelast calcule les constantes d'élasticité ( $C_{ij}$ ,  $i, j = 1, 2, 3, 4, 5$  et 6) pour les différents types des symétries cristallins en utilisant la deuxième dérivée de l'énergie contre la déformation à déformation nulle

## Résultats et discussion

---

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left[ \frac{\partial^2 E(V, \varepsilon_k)}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right]_{\varepsilon_k=0} \quad (\text{III. 5})$$

D'où,

$E(V, \varepsilon_k)$  est l'énergie du système déformé et  $V$  est son volume ( $V_0$  à déformation nulle).

$\varepsilon_k$  sont les déformations  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6$ .

Les constants d'élasticités  $C_{ij}$  doivent être conformes aux conditions de Born [23] pour assurer la stabilité mécanique,

$$\begin{aligned} C_{11} > 0 ; C_{22} > 0 ; C_{33} > 0 ; C_{44} > 0 ; C_{55} > 0 ; C_{11} - C_{12} > 0 ; \\ C_{11} + C_{33} - 2 C_{13} > 0 ; 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4 C_{13} > 0 \end{aligned} \quad (\text{III. 6})$$

Une fois les constantes d'élasticités sont obtenues, on peut calculer les propriétés mécaniques. Les modules de cisaillement selon l'approche de Voigt et l'autre de Reuss [24],  $S_V$  et  $S_R$  respectivement, sont calculés comme suit,

$$\begin{aligned} G_V = \frac{1}{5} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) \\ + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \end{aligned} \quad (\text{III. 7})$$

$$G_R = 15[(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) - 1] \quad (\text{III.8})$$

Puis, suite à la moyenne de Hill [25], le module de cisaillement s'écrit

$$G_H = \frac{1}{2} (S_R + S_V) \quad (\text{III. 9})$$

## Résultats et discussion

---

d'où,  $C_{ij}$  et  $S_{ij}$  désignent les constantes et les compliances élastiques respectivement ( $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$ ). Le module de compressibilité peut être calculé selon les équations suivantes,

$$B_V = \frac{1}{9} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (\text{III. 10})$$

$$B_R = [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1} \quad (\text{III. 11})$$

$$B_H = \frac{1}{2} (B_R + B_V) \quad (\text{III. 12})$$

Le module de Young,  $E$ , et le coefficient de Poisson,  $\nu$ , s'expriment en fonction de modules de cisaillement et de compressibilité comme suit,

$$E = \frac{9BS}{3B + S} \quad (\text{III. 13})$$

$$\nu = \frac{3B - 2S}{6B + 2S} \quad (\text{III. 14})$$

Les propriétés thermodynamiques tels que la vitesse moyenne du son,  $v_m$ , en fonction de ses deux composantes: longitudinal et transversal  $v_l$  et  $v_t$  respectivement, peuvent être déterminer dans la schème de Hill à travers les équations suivantes [26-27],

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III. 15})$$

$$v_t = \left[ \frac{S}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 16})$$

$$v_l = \left[ \frac{B + \frac{4S}{3}}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 17})$$

## Résultats et discussion

---

La température de Debye  $\theta_D$  est la température du mode de vibration normal la plus élevée d'un cristal, et elle lie les propriétés élastiques et thermodynamiques telles que les phonons, l'expansion thermique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et l'enthalpie de réseau [28]. La température de Debye peut être obtenue à partir de la vitesse moyenne du son comme suit [26],

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III. 18})$$

avec,

$\rho$  : La densité.

$n$  : Le nombre des atomes par maille.

$N_A$  : Le nombre d'Avogadro.

$M$  : La masse moléculaire.

Avant de lancer le calcul des constantes élastiques, des calculs DFT sont faits en utilisant l'approximation LSDA pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et l'approximation LDA pour l'autre composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Les paramètres de convergences utilisés sont les mêmes utilisés dans notre travail publié [29], sauf qu'on a utilisé la méthode dite « *temperature broadening* » dans laquelle on utilise la fonction de Fermi pour améliorer la convergence. Le paramètre de *broadening* utilisé pour cette méthode est de 0.002 Ry. Aussi, car le code IRelast encourage l'utilisation des structures relaxes, on a utilisé la tâche *min\_lapw* intégrée dans le code WIEN2K pour trouver les positions atomiques à l'équilibre en cherchant les minimums des forces totales exercées sur chaque atome constituant. Le critère de la convergence des forces totales choisi est de 0.1 mRy/au.

## Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont rapportés dans les Tableaux 5 et 6. Regardant les valeurs relativement élevées du module de compressibilité  $B$ , on peut dire que nos deux composés intermétalliques sont durs. En effet, ils peuvent résister aux variations de volume dans les conditions ambiantes, puisque plus  $B$  augmente plus le matériau est peu compressible. Le module de cisaillement,  $G$ , quantifie la résistance au changement de forme (à volume constante) des matériaux. En comparaison avec  $B$ , les valeurs de module de cisaillement obtenues ne sont pas élevées pour les deux composés investigués, ce qui signifie que les deux composés intermétalliques étudiés peuvent résister plus à l'essai de compression que l'essai de changement de forme sous l'effet d'une contrainte externe. Les deux modules précédents peuvent être utilisés pour déterminer le rapport  $B/G$  proposé par Pugh *et al.* [30] qui sert à savoir la nature fragile ou ductile d'un tel matériau. Si ce rapport est inférieur/supérieur à 1.75, le matériau est de nature fragile/ductile. On note que le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  est de nature fragile tandis que le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  est de nature ductile.

**Tableau 5 : Constantes et compliances élastiques en GPa et  $\text{GPa}^{-1}$  respectivement.**

$\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$				$\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$			
Constants élastiques		Compliances		Constants élastiques		Compliances	
$C_{11}$	114.93	$S_{11}$	0.0112	$C_{11}$	121.21	$S_{11}$	0.01198
$C_{12}$	43.06	$S_{12}$	-0.0026	$C_{12}$	58.85	$S_{12}$	-0.00276
$C_{13}$	49.02	$S_{13}$	-0.0034	$C_{13}$	65.04	$S_{13}$	-0.00445
$C_{22}$	123.51	$S_{22}$	0.0099	$C_{22}$	125.25	$S_{22}$	0.0143
$C_{23}$	44.99	$S_{23}$	-0.0026	$C_{23}$	80.66	$S_{23}$	-0.00779
$C_{33}$	124.88	$S_{33}$	0.0103	$C_{33}$	124.98	$S_{33}$	0.01535
$C_{44}$	51.15	$S_{44}$	0.0196	$C_{44}$	45.72	$S_{44}$	0.02187
$C_{55}$	47.16	$S_{55}$	0.0212	$C_{55}$	48.00	$S_{55}$	0.02083
$C_{66}$	42.70	$S_{66}$	0.0234	$C_{66}$	34.04	$S_{66}$	0.02938

## Résultats et discussion

---

Le module de Young,  $E$ , caractérise la rigidité d'un matériau; Plus  $E$  est grand plus le matériau est rigide. Les modules de Young obtenus sont élevés, donc les deux composés sont rigides. On note aussi que le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  est plus rigide et plus compressible que le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Le coefficient de Poisson peut être utilisé comme critère pour savoir la fragilité ou la ductilité des matériaux, aussi bien que pour savoir la nature des liaisons chimiques assurant la cohésion du matériau. Selon Frantsevich [31], 0.26 est la valeur de coefficient de Poisson séparant la fragilité et la ductilité; tout matériau ayant le coefficient de Poisson supérieur/inférieur à 0.26 est de nature ductile/fragile. D'autre part, si la valeur de coefficient de Poisson est 0.1, les liaisons chimiques entre les atomes constituants sont de nature purement covalente (comme le cas de diamant). Autrement dit, pour les valeurs 0.25 et 0.33, les liaisons chimiques sont principalement de nature ionique et métallique respectivement [32]. D'après ce dernier critère, on note que les liaisons chimiques dans le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  sont principalement de nature ionique, alors qu'elles sont de nature métallique dans le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ .

La plus part des cristaux ont une température de Debye varie entre 200 et 400 K [33]. Les valeurs de la température de Debye calculées dans cette partie sont incluses dans cet intervalle. Donc, les deux composés ont une conductivité thermique et une dureté raisonnable.

Généralement, les résultats sont en correspondance avec la nature intermétallique des deux composés investigués. Malheureusement, on n'est pas arrivé à trouver des résultats précédents pour faire une comparaison. En conséquence, les propriétés discutées dans cette partie sont prédites en utilisant le programme IRelast.

## Résultats et discussion

Tableau 6 : Module de cisaillement  $G$ , module de compressibilité  $B$  et module de Young  $E$  en GPa. Coefficient de Poisson  $\nu$ . Vitesse du son: longitudinale  $v_l$ , transversale  $v_t$  et moyenne  $v_m$  en m/s. Température de Debye  $\theta_D$  en K.

	Eu <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	Yb <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>
$G_H$	42.92	35.28
$B_H$	70.77	86.41
$E$	107.11	93.15
$\nu$	0.247	0.320
$B/G$	1.65	2.45
$v_l$	3687.25	3620.56
$v_t$	2135.16	1861.53
$v_m$	2369.82	2084.73
$\theta_D$	248.7	219.564

De plus, on a discuté l'anisotropie des propriétés élastiques des deux composés investigués. Cette caractéristique est très importante pour les applications des matériaux puisqu'elle est responsable de la survenue des microfissures dans les matériaux. Autrement dit, les propriétés physiques et chimiques des cristaux et des matériaux texturés dépendent souvent de la direction [34]. La dépendance de propriétés physiques aux directions peut être quantifiée mathématiquement par plusieurs critères. Le facteur d'anisotropie du module de cisaillement dépend du plan de cisaillement et de direction. Pour le plan de cisaillement (100), l'anisotropie entre les directions  $\langle 011 \rangle$  et  $\langle 010 \rangle$  s'écrit [35]

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (\text{III. 19})$$

et de même, dans les plans (010) et (001), les facteurs d'anisotropie  $A_2$  ( $A_3$ ) entre les directions  $\langle 101 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$  ( $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 010 \rangle$ ) respectivement s'écrit



## Résultats et discussion

---

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (\text{III. 20})$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (\text{III. 21})$$

L'indice d'anisotropie universel  $A_U$  et les pourcentages d'anisotropie  $A_B$  et  $A_G$  pour les modules de compressibilité et de cisaillement sont donnés par [36,37]

$$A_U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \quad (\text{III. 22})$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (\text{III. 23})$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (\text{III. 24})$$

Pour les cristaux isotropes, les valeurs des facteurs d'anisotropie du module de cisaillement doivent être égales à 1. Dans les autres cas, où les valeurs de ce facteur diffèrent de 1 (plus ou moins de 1), le cristal possède un degré d'anisotropie. D'après les résultats obtenus et rapportés dans le Tableau 7, on remarque que les deux composés étudiés sont certainement anisotropes. On remarque aussi que la plus faible valeur du facteur d'anisotropie pour les deux composés est dans le plan cristallin (001), alors que la plus haute valeur est dans les plans (100) et (010) pour  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  respectivement. Donc le module de cisaillement dépend du plan cristallin pour les deux composés investigués.

## Résultats et discussion

**Tableau 7: Facteur d'anisotropie du module de cisaillement  $A_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) dans les plans  $\{100\}$ . Indice d'anisotropie universel  $A_U$ . Pourcentage d'anisotropie des modules de compressibilité  $A_B$  et de cisaillement  $A_G$ .**

	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_U$	$A_B$	$A_G$
<b>Eu<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub></b>	1.44	1.19	1.12	0.087	0.084%	0.84%
<b>Yb<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub></b>	1.58	2.16	1.06	0.42	0.37%	4.0%

L'indice d'anisotropie universel tout seul permet de décrire l'anisotropie d'un cristal ; plus cet indice est grand plus le cristal est anisotrope. On voit que les valeurs d'indice d'anisotropie diffèrent de 0, ce qui confirme l'anisotropie des deux composés. Ainsi, on voit que  $A_U$  pour le composé Yb<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> est supérieur à celui de Eu<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> indiquant que le composé Yb<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> est le plus anisotrope. Le pourcentage d'anisotropie pour les modules de compressibilité et de cisaillement, introduit par Chung and Buessem [37] pour les systèmes non cubiques, peut être nul pour les cristaux isotrope, ou varier jusqu'à 100% correspond à l'anisotropie maximale. Ce dernier critère montre que l'anisotropie dans le module de compressibilité est faible contre l'anisotropie dans le module de cisaillement, et confirme au même temps que l'anisotropie du composé Yb<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> est la plus haute.

Tous les critères utilisés précédemment montrent que les deux composés étudiés sont anisotropes élastiquement. Par conséquence, les propriétés mécaniques dépendent de directions cristallines. Pour décrire cette dépendance, les équations suivantes sont introduites [34]

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 + (S_{12} + S_{22} + S_{23})l_2^2 + (S_{13} + S_{23} + S_{33})l_3^2 \quad (\text{III. 25})$$

$$\frac{1}{E} = S_{11}l_1^4 + S_{22}l_2^4 + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2l_2^2 + (2S_{13} + S_{55})l_1^2l_3^2 + (2S_{23} + S_{44})l_2^2l_3^2 \quad (\text{III. 26})$$

## Résultats et discussion

---

d' où,  $l_1$ ,  $l_2$  et  $l_3$  sont les cosinus des directions selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , qui peuvent être écrits en coordonnées sphériques sous les formes;

$$\begin{aligned}l_1 &= \cos\theta\sin\varphi & , \\l_2 &= \sin\theta\sin\varphi & , \\l_3 &= \cos\varphi & \text{(III.27)}\end{aligned}$$

Les surfaces 3D obtenues par la représentation graphique des équations (III.25 et III.26) peuvent prendre une forme sphérique indiquant la nature isotrope du matériau, ou non sphérique pour indiquer la nature anisotrope. On a utilisé les équations (III.25 et III.26) pour tracer les modules de Young et de compressibilité en fonction des directions cristallines. Les résultats sont représentés aux Figures 21 et 22, dans lesquelles on illustre les surfaces tridimensionnelles (3D) avec les projections bidimensionnelles (2D) des deux modules.

## Résultats et discussion

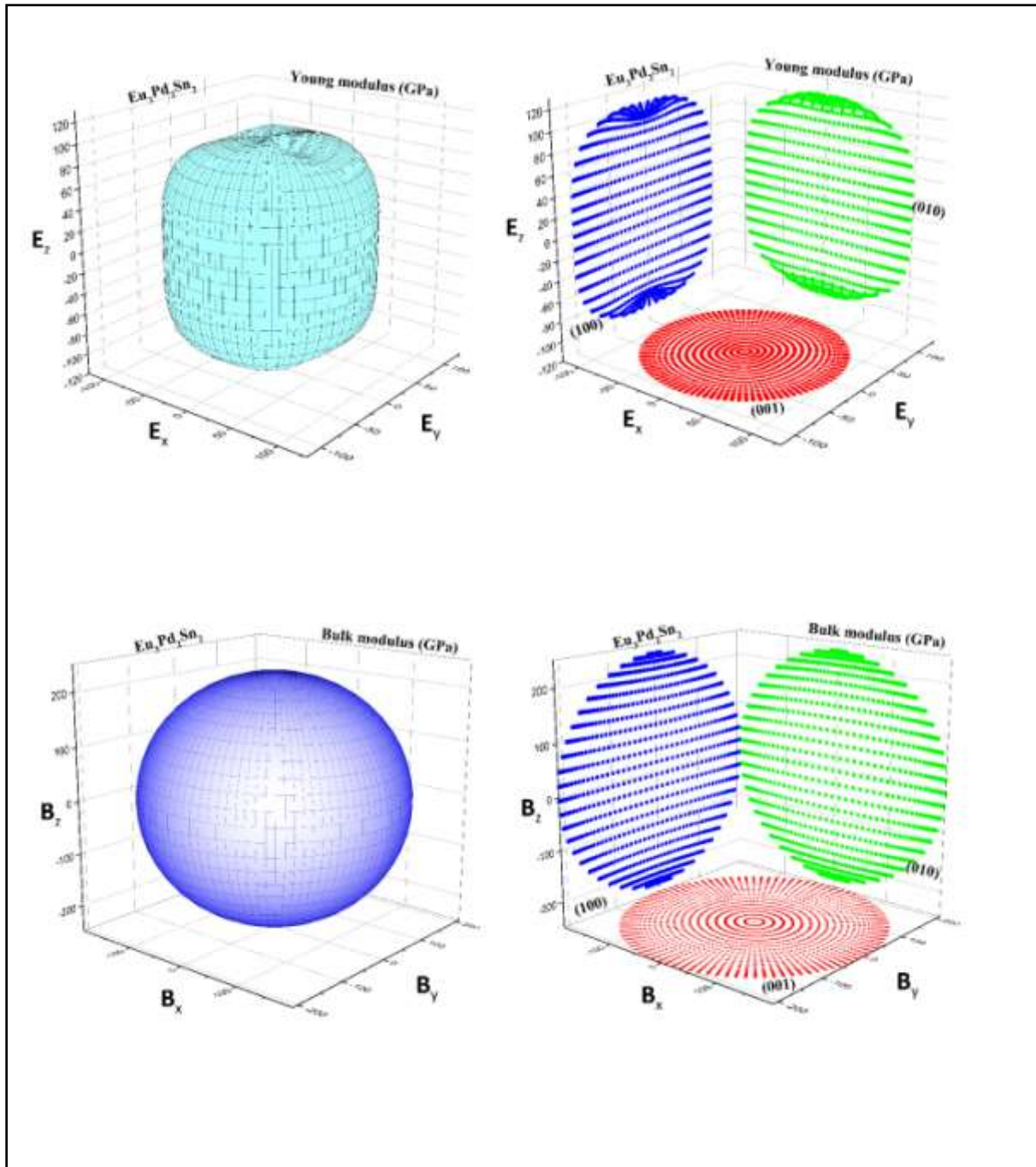


Figure 21 : Représentation surfacique 3D (à gauche) des modules de compressibilité et de Young et leurs projections (à droite) sur les plans  $\{100\}$  pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ .

# Résultats et discussion

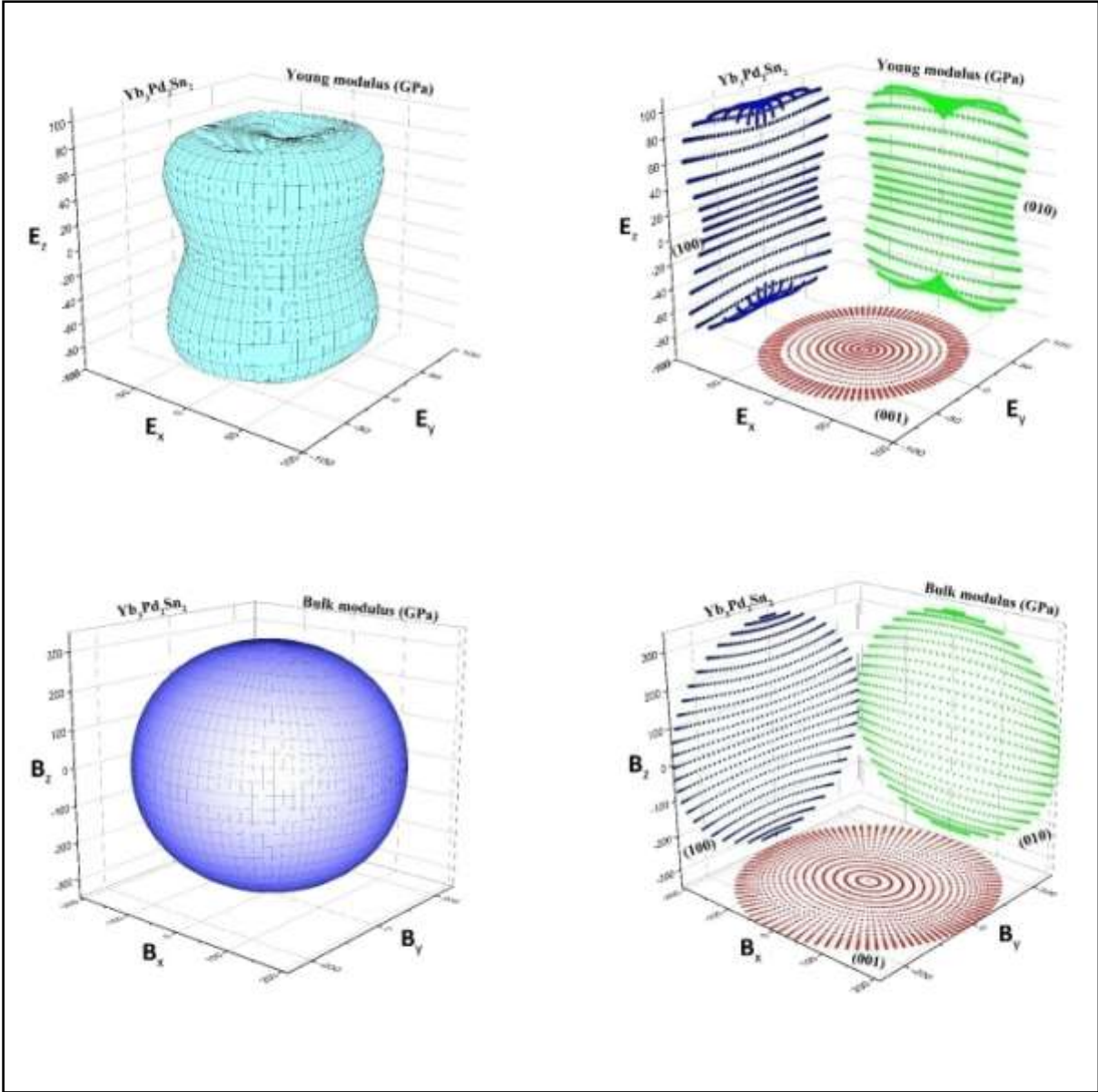


Figure 22 : Représentation surfacique 3D (à gauche) des modules de compressibilité et de Young et leurs projections (à droite) sur les plans  $\{100\}$  pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ .

## Résultats et discussion

---

D'après les Figures 21 et 22, nous remarquons la forme sphérique de module de compressibilité pour les deux composés, ce qui signifie l'indépendance de ce module des directions cristallines, et donc nature isotrope de module de compressibilité. Ce résultat est en correspondance avec la faible valeur d'anisotropie de module de compressibilité calculé précédemment (Tableau 7). Par contre, les formes non sphériques obtenues pour le module de Young des deux composés montrent leur nature anisotrope. Les projections du module de compressibilité et les autres du module Young pour les deux composés sur les plans (100), (010) et (001), confirment, d'une part, l'isotropie du module de compressibilité et l'anisotropie du module de Young et montrent que le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  est moins anisotrope que le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ .

Généralement, les critères utilisés dans cette partie pour connaître l'anisotropie des deux composés intermétalliques investigués sont en correspondance l'un à l'autre et indiquent que les deux composés sont anisotropes. Nous trouvons que les résultats obtenus sont raisonnables car la pluparts des cristaux sont anisotropes à cause de leurs symétries faibles [34].

### III.2.7. Calculs de phonons

Pour étudier la stabilité structurelle des deux composés investigués, des calculs de phonons de premier ordre sont effectués en utilisant le code open-source Phonopy [38]. Avec le code Phonopy, les calculs des phonons peuvent être réalisés par la méthode de déplacement fini [39] (FDM: Finite Displacement Method) ou bien par la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité [40] (DFPT: Density Functional Perturbation Theory).

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FDM et l'approche super-cellule pour calculer les propriétés phonons. Dans cette méthode, les forces entre les

## Résultats et discussion

atomes sont créés en déplaçant les atomes individuellement. Lorsqu'on déplace un seul atome de son position d'équilibre, des forces sont induites sur les atomes environnants. En effet, l'énergie potentielle du cristal est variée et les forces peuvent être calculées à partir de l'énergie totale de premier ordre.

Suite à l'approximation harmonique, les propriétés dynamiques des atomes peuvent être obtenues en trouvant les valeurs propres de la matrice dynamique

$$D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \quad [38]$$

$$\sum_{\beta\kappa} D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\mathbf{q}j}^{\beta\kappa'} = \omega_{\mathbf{q}j}^2 \mathbf{e}_{\mathbf{q}j}^{\alpha\kappa} \quad (\text{III. 28})$$

avec

$$D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_l \frac{\Phi_{\alpha\beta}(0\kappa, l'\kappa')}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \exp(i\mathbf{q}[\mathbf{r}(l'\kappa') - \mathbf{r}(0\kappa)]) \quad (\text{III. 29})$$

d'où

$m_\kappa$  est la masse de l'atome  $\kappa$ ,  $\mathbf{q}$  est le vecteur d'onde et  $j$  est l'indice de bande.  $\omega_{\mathbf{q}j}$  et  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}j}$  donnent, respectivement, la fréquence des phonons et le vecteur de polarisation du mode de phonon définie par un groupe  $\{\mathbf{q}, j\}$ . Le terme  $\Phi_{\alpha\beta}$  représente les constantes de force de deuxième ordre

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(l\kappa) \partial u_\beta(l'\kappa')} = - \frac{\partial F_\beta(l'\kappa')}{\partial u_\alpha(l\kappa)} \quad (\text{III. 30})$$

$\alpha, \beta, \dots$  sont les indices cartésiennes,  $\kappa, \kappa', \dots$  sont les indices des atomes dans un cellule unitaire et  $l, l', \dots$  sont les indices des cellules unitaires.  $F_\beta(l\kappa)$  est la force induite en déplaçant l'atome  $\kappa$  qui est écrite en fonction de l'énergie potentielle comme

$$F_\beta(l\kappa) = - \frac{\partial V}{\partial u_\alpha(l\kappa)} \quad (\text{III. 31})$$



## Résultats et discussion

---

Dans la méthode FDM, les constantes de force sont approximées en fonction de petit déplacement  $\Delta\mathbf{r}$  comme

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{F_{\beta}(l' \kappa'; \Delta\mathbf{r}_{\alpha}(l\kappa)) - F_{\beta}(l' \kappa')}{\Delta\mathbf{r}_{\alpha}(l\kappa)} \quad (\text{III. 32})$$

avec  $F_{\beta}(l' \kappa'; \Delta\mathbf{r}_{\alpha}(l\kappa))$  sont les forces exercées sur les atomes, induites avec un petit déplacement  $\Delta\mathbf{r}_{\alpha}(l\kappa)$  de l'atome  $\kappa$ .

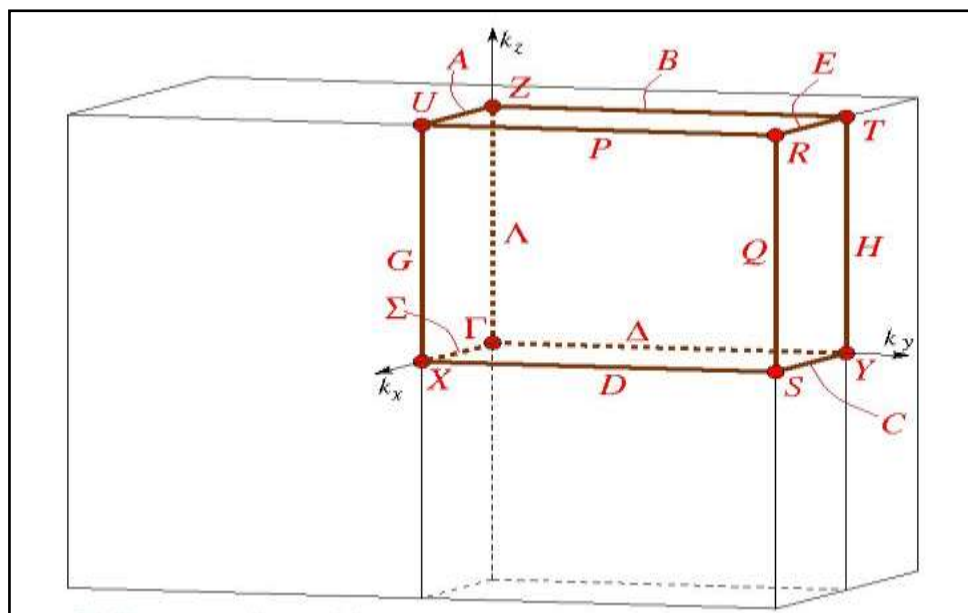
Pour les deux composés, on a utilisé la structure relaxe pour construire une super-cellule de dimensions 1x1x1 avec un réseau primitive (28 et 56 atomes pour les composés  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  respectivement). Généralement, pour l'utilisation du code Phonopy avec WIEN2K, les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibres par 0.02 *au* (*bohr*) pour créer les forces entre atomes. Pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , vingt-trois (23) déplacements ont été générés: 6 pour l'atome Eu1, 4 pour l'atome Eu9, 3 pour l'atome Sn13, 4 pour l'atome Sn17 et 6 pour l'atome Pd21. Pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , quarante-six (46) déplacements ont été générés: 6 pour l'atome Pd1, 6 pour l'atome Yb9, 6 pour l'atome Pd17, 6 pour l'atome Yb25, 4 pour l'atome Yb33, 4 pour l'atome Yb37, 4 pour l'atome Sn41, 4 pour l'atome Sn45, 3 pour l'atome Sn49 et 3 pour l'atome Sn53. Les forces entre atomes sont calculées en utilisant le code WIEN2K où la méthode L(S)DA a été choisie pour le terme d'change-corrélation. Le critère de convergence des forces exercées sur les atomes a été fixé à 0.1 *mRy/au*. La convergence du cycle auto-cohérent a été améliorée en utilisant la méthode « *temperature broadening* » où le paramètre de *broadening* est fixé à 0.002 *Ry*. Un k-mesh de 4x3x2 pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et un autre de 4x1x1 pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  sont utilisés pour effectuer les calculs super-cellules. Les forces calculées par le code WIEN2K sont utilisées par Phonopy pour calculer premièrement les constantes de force et celles dernières sont utilisées pour les calculs de structure de band de phonons,



## Résultats et discussion

la densité des états de phonons (DOS). Les DOS de phonons sont calculées pour un maille (sampling mesh) de dimension 8x8x8.

Pour les deux composés, la densité des états de phonons et la structure de bande de phonons le long de la direction  $\Gamma$  X S Y  $\Gamma$  Z U R T Z dans la première zone de Brillouin (voir la Figure 23) sont calculées et représentées dans les Figure 24 et 25.



**Figure 23: Représentation schématique des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour les systèmes orthorhombiques [41, 42].**

Un cristal est dynamiquement (mécaniquement) stable si son énergie potentielle augmente toujours contre toute combinaison de déplacements atomiques [38]. Suite à l'approximation harmonique, les fréquences des phonons dans un cristal stable sont réelles et positives [38]. Dans le cas inverse, où les phonons ont des fréquences négatives et imaginaires, le cristal doit être instable dynamiquement.

## Résultats et discussion

---

Avant de discuter les résultats obtenues, il est important de mentionner que les calculs des phonons par la méthode FDM sont sensibles à la super-cellule et au k-mesh utilisés, et compte tenu de précision de l'approximation utilisée, on peut dire que les deux composés sont dynamiquement instable à base température, parce que la structure de bande des phonons, pour les deux composés, expose clairement des fréquences négatives. Ce résultat ne contredit pas les résultats expérimentaux concernant les deux structures des deux composés, car ceux sont obtenus à température ambiante. Donc, cette instabilité dynamique conduit à penser à la transition de phase à base température pour les structures des deux composés  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ . Mais avant de faire, il est nécessaire de refaire les calculs en augmentant la super-cellule et le k-mesh pour confirmer l'instabilité dynamique des deux composés.

## Résultats et discussion

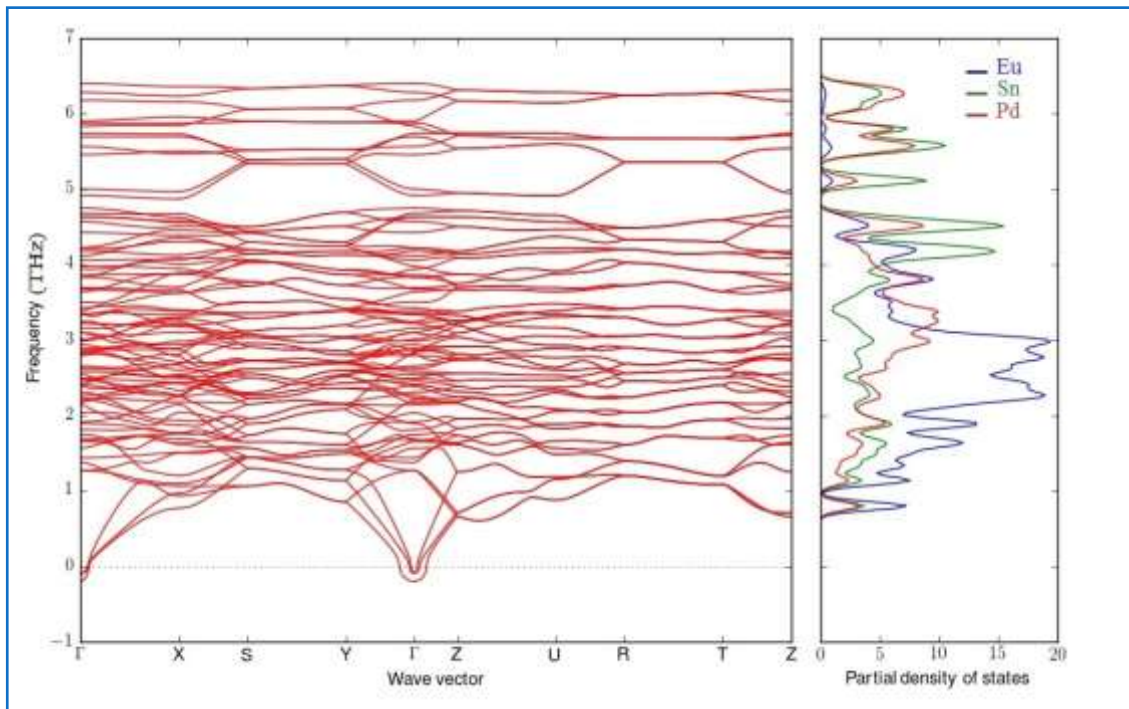


Figure 24: Structure de bande de phonon (gauche) et densité des états des atomes constituants (droite) pour le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ .

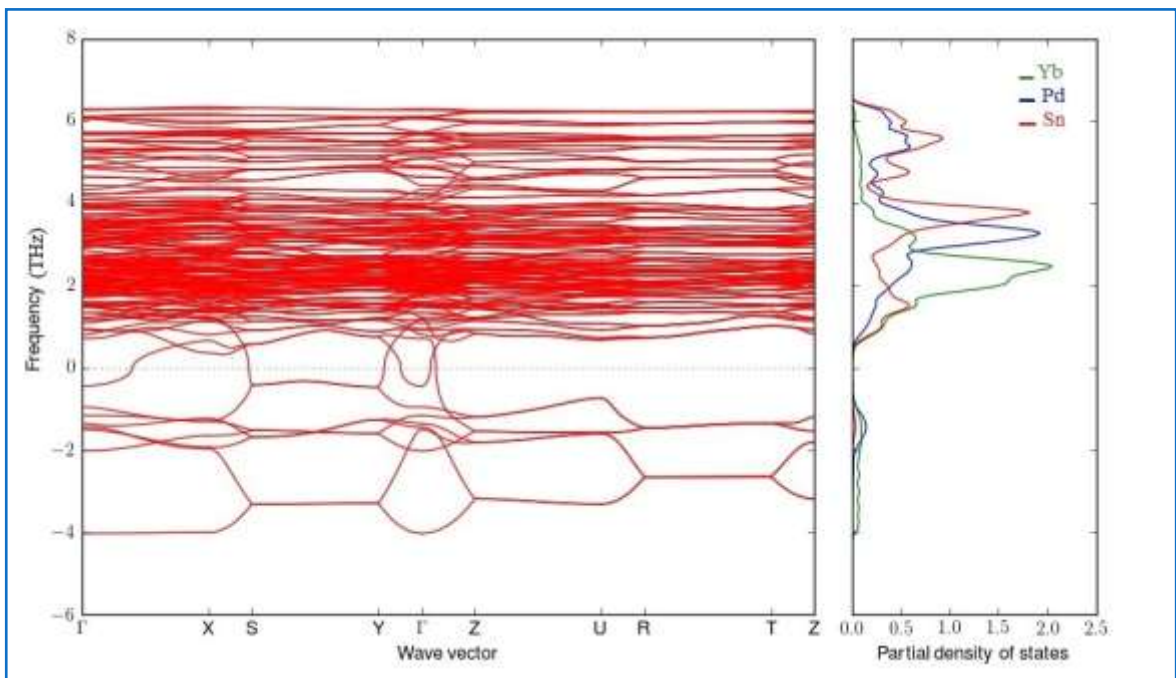


Figure 25: Structure de bande de phonon (gauche) et densité des états des atomes constituants (droite) pour le composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ .

### Références

- [1] G. K. H. Madsen, P. Novak, Phys Lett **69**, 777 (2004).
- [2] W. Kohn, L.S. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994).
- [4] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).
- [5] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, 5467 (1995).
- [6] P. Solokha, Curlík, M. Giovannini, N. R. Lee-Hone, M. Reiffers, D. H. Ryan, A. Saccone. J. Solid State Chemistry **184**, 2498 (2011).
- [7] A. Kokalj, J. Mol. Graphics Modelling **17**, 176 (1999).
- [8] C. Sandeep, DP. Rai, A. Shankar, MP. Ghimire, R. Khenata, R. K. Thapa, Phys. Scr. **90**, 065803 (2015).
- [9] J. F. Herbst, J. W. Wilkins, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, L. Eyring, and S. Hufner. North-Holland, Amsterdam (1987), Vol. 10, p. 321.
- [10] V. N. Antonov, A. N. Yaresko, A. Ya. Perlov, P. Thalmeier, P. Fulde, Physical review B **58**, 9752 (1998).
- [11] A. Yildirim, K. Ha, E. Deligoz, Chin. Phys. B **21**, 037101 (2012).
- [12] Karlheinz Schwarz, J. Solid State Chem. **176**, 319 (2003).
- [13] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30**, 244 (1944).
- [14] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, B. G. Yalcin, Optik **127**, 9280 (2016).
- [15] V. Anisimov, Y. Izyumov, *Electronic structure of strongly correlated materials* (Book), 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-04826-5>.
- [16] C. Felser, S. Cramm, D. Johrendt, A. Mewis, O. Jepsen, G. Hohlneicher, W. Eberhardt, O.K. Andersen, Europhys. Lett. **40**, 85 (1997).
- [17] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3570 (1932).
- [18] I. Curlík, F. Gastaldo, M. Giovannini, A.M. Strydom and M. Reiffers, Acta Physica Polonica A. **131**, 1003 (2017).
- [19] K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [20] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, Journal of Alloys and Compounds **735**, 569 (2018).

## Résultats et discussion

---

- [21] R. Stadler, W. Wolf, R. Podloucky, G. Kresse, J. Furthmuller, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **54** 1729 (1996).
- [22] B. Wen, T. Shao, R. Melnik, Y. Kawazoe, Y. Tian, *J. Appl. Phys.* **113**, 103501 (2013).
- [23] A. L. Ivanovskii, *J. Struct. Chem.* **50**, 539 (2009).
- [24] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig (1928).
- [25] R. Hill, *Proc Phys Soc London (Sect A)* **65**, 349 (1952).
- [26] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909 (1963).
- [27] E. Schreiber , O. L. Anderson , N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements* (Book) , McGraw-Hill , New York , 1973.
- [28] X. Luo, B. Wang, *J. Appl. Phys.* **104** , 073518 (2008 ).
- [29] N. Mounis, M. Maachou, H. Khachai, A. Reggad, B. ul Haq, *Computational Condensed Matter* **21**, e00422 (2019).
- [30] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
- [31] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S. A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, Edited by I. N. Frantsevich (Naukuva Dumka, Kiev, 1983), pp. 60–180.
- [32] M.Ould Kada, T. Seddik , A. Sayede, R. Khenata, A. Bouhemadou, E. Deligoz, Z. A. Alahmed, S. B. Omran, D. Rached, *Int. J. Mod. Phys. B* **28**, 1450006-1-17 (2014).
- [33] C. Li, Z. Wang, (2012), Doi:10.1533/9780857096012.197.
- [34] J. F. Nye, *physical properties of crystals their representation by tensors and matrices* (Book), published by Oxford University Press Inc, New York (1985).
- [35] D. Connétable, O. Thomas, *Physical Review B* **79**, 094101 (2009).
- [36] L. LinJing, L. Liangchong, *J. Yub. Materials Research*; 22(2), e20180624 (2018).
- [37] D. H. Chung and W. R. Buessem, *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound*, (Book) edited by F. W. Vahldiek and S. A. Mersol Plenum, New York, Vol. 2, 217 (1968).
- [38] A. Togo, I. Tanaka, *Scripta Materialia* **108**, 1 (2015).

## Résultats et discussion

---

[39] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4063 (1997).

[40] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).

[41] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, *Acta Cryst.* **A70**, 162 (2014).

[42] E.S. Tasci, G. de la Flor, D. Orobengoa, C. Capillas, J.M. Perez-Mato, M.I. Aroyo, *EPJ Web of Conferences* **22**, 00009 (2012).

# Conclusion générale

### Conclusion générale

Dans cette thèse, on a réalisé une étude de premier ordre sur les composés intermétalliques  $Re_3Pd_2Sn_2$ ,  $Re = Yb, Eu$ . Ce travail est parmi les premiers à vouloir déterminer les propriétés structurales et physiques de ces deux matériaux. Les propriétés Physiques sont reproduites dans des limites acceptables par la méthode FP-LAPW, basée sur la théorie de la DFT, et employée dans le code WIEN2k. Les paramètres effectifs d'interaction Colombien pour les ions Yb/Eu, dans leurs états divalents sont calculés et comparés avec des résultats précédents disponibles. Les valeurs trouvées sont 5.96 et 6.66 eV pour  $Eu^{2+}$  et  $Yb^{2+}$  respectivement ; Ces valeurs ont été utilisées pour planifier un calcul sous la méthode L(S)DA+U. Les autres approximations utilisées sont L(S)DA et HF. Concernant les propriétés structurelles, les résultats obtenues sont très satisfaisants en comparaison avec l'expérimentale : les deux composés se cristallisent à la structure orthorhombique  $Pbcm$  (57), le volume à l'équilibre et les paramètres de maille correspondants étant calculés. La densité des états (DOS) a été calculée pour les deux composés et les résultats obtenus sont en correspondance avec l'expérimental. Par conséquent, le comportement métallique des deux composés a été montré. D'ailleurs, une propriété caractéristique des éléments terres rares a été reproduite avec succès dans ce travail par la DFT; il s'agit de l'hybridation  $c-f$ , entre les électrons  $4f$  des éléments Yb/Eu et les électrons de conduction dans les deux composés élaborés. En outre, la DOS montre que le composé  $Yb_3Pd_2Sn_2$  a un comportement métallique simple, sans existence d'aucun comportement magnétique ; cependant le composé  $Eu_3Pd_2Sn_2$  est un métal avec un comportement magnétique. Ces derniers résultats nous ont conduits à élaborer les propriétés magnétiques des deux composés, le moment magnétique total et les moments magnétiques atomiques étant calculés. Finalement, on a essayé d'estimer l'état magnétique fondamental du composé  $Eu_3Pd_2Sn_2$  en calculant l'énergie minimale



## Conclusion générale

---

pour plusieurs configurations magnétiques : quatre AFM et une FM. Nos résultats montrent que le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  a un comportement FM, contrairement au résultat expérimental, qui montre que ce composé a un comportement AFM compliqué. Bien que le code WIEN2k ne puisse traiter que le magnétisme colinéaire, il est intéressant de faire d'autres calculs, pour estimer l'état magnétique fondamental de ce composé.

D'autre part, on a comparé les précisions des méthodes utilisées. Pour les propriétés structurales, la méthode LSDA+U a un avantage relatif devant la méthode L(S)DA, mais elle perd cet avantage si on prend en considération la description des électrons  $4f$  des éléments terres rares, surtout l'hybridation  $c-f$ . Pour les propriétés magnétiques, la dominance de la méthode HF est claire. On recommande d'utiliser celle dernière dans de prochains calculs concernant ce type des composés intermétalliques.

Les propriétés élastiques prédites par le code IRelast conviennent la nature intermétallique des deux composés investigués. Nos résultats montrent que les deux composés sont durs et rigides. En plus, on a trouvé que le composé  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  est fragile contrairement au composé  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  qui est ductile. En outre, les valeurs de coefficient de Poisson obtenues (0.247 et 0.32 pour  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  respectivement) montrent, d'un côté, la nature ionique des liaisons chimiques entre les atomes constituants et confirment, d'autre côté, les résultats (obtenus dans ce même travail) de la densité partielle des états (PDOS) et de la densité de charge disant que dans chaque composé, les atomes Pd et Sn sont liés par des liaisons covalentes-ioniques et les atomes Re (Eu/Yb) sont liés par des liaisons métalliques. D'autre part, l'anisotropie des propriétés élastiques a été discutée à l'aide de plusieurs critères. Par conséquent, on a trouvé que les deux composés sont anisotropes élastiquement. Cela nous a conduit à chercher la dépendance des modules de Yong et de compressibilité au

## Conclusion générale

---

directions cristallins. Les résultats obtenus montrent une faible anisotropie pour le module de compressibilité contre le module de Young.

La structure de bande de phonon et la densité des états correspondante à base température ont été calculées à l'aide des deux codes Phonopy et WIEN2K. Nous avons trouvé que les deux composés,  $\text{Eu}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$  et  $\text{Yb}_3\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ , sont instable dynamiquement. Ces deux résultats doivent être vérifiés à cause du faible k-mesh et petite super-cellule utilisés pour faire nos calculs des phonons. La confirmation de nos résultats sera offrir la possibilité d'investiguer la transition de phase des deux composés intermétalliques à base température.

Compte tenu des résultats obtenus, nous pensons que ce travail fournira une plateforme intéressante pour faire d'autres calculs et investigations sur d'autres propriétés, tels que les propriétés sonores et thermiques.