

UNIVERSITE DE KASDI MERBAH - OUARGLA

FACULTÉ DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGÉNIEUR



DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

N° de série :.....

Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

Par : AYAT Zahia

Thème

Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2k

Soutenu publiquement le : 20/09/2006

Devant le jury composé de :

- | | | | | | |
|-------|---------------------|----------|------------------|----|-----------|
| • Mr. | Noureddine BOUZID | M.C. | U. K.
Ouargla | M. | Président |
| • Mr. | Mustapha MAAMECHE | Prof. | U. Sétif | | Examineur |
| • Mr. | Abdelhafid BOUNAMES | M.C. | U. Jijel | | Examineur |
| • Mr. | Abdelouahab OUAHAB | M.A.C.C. | U. K.
Ouargla | M. | Invité |

• **Mr. Amar BOUKRAA**

M.C.

**U. K.
Ouargla**

M. Rapporteur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Les plus chères personnes dans la vie : ma mère et mon père.

Mes chers frères et sœurs.

Toute ma famille

Tous les professeurs de l'université de Ouargla.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

ZAKSA

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides et Sahariennes (LENREZA), de l'université de Ouargla.

*Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs remerciements à monsieur **Aomar Boukraa**, maître de conférence à l'université de Ouargla.*

Qu'il soit assuré de mon profond respect et de ma gratitude pour m'avoir aidé à rédiger mon mémoire, je suis très honorée qu'il accepte d'être parmi le jury de ma mémoire.

*Mes remerciements chaleureux et spéciaux vont à monsieur **Noureddine Bouzid** de l'université de Ouargla pour son aide, ses conseils et ses encouragements sans fins, et qui a bien voulu présider le jury.*

*J'adresse, mes très vifs remerciements à Monsieur **Abdelouahab OUAHAB** de l'université de Ouargla d'avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.*

*Je remercie chaudement Monsieur **Mustapha MAAMÈCHE** professeur à l'Université de Sétif qui a fait un long trajet afin de participer au Jury et de juger ce travail et l'enrichir.*

*Je tiens aussi par la même occasion à remercier Monsieur **Abdelhafid BOUNAMES** Maître de conférences à l'Université de Jijel qui a fait un long trajet afin de participer au Jury et de juger ce travail et l'enrichir.*

Je voudrais vivement remercier le Professeur Mohammed Tayeb MEFTEH, le Mr. B. Daoudi et le Mr. Mohammed BENBITOUR pour ces conseils et aides scientifiques.

Je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail et spécialement K.Chenini, C. Soudani, L. Khiari, H. Benzair, M. Dakmouche et A. Boualaté.

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes enseignants de graduation et de post-graduation et à tous mes collègues de promotion, O. Bentouila, M. Ghoughali, F. Chelghem, H. Lorgot, Z. Karima, R.Zouari, Z.Rahmani, R. Charbi, K. Mokadem, N. Zoubeidi, S. Harzali, A. Naam, L. Bouras, Z. Bala, H. Ababsa et Mesdames H. Daoui, S. Bensaci pour l'ambiance amicale, pour les encouragements et le respect qu'ils m'ont témoignés....

En fin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

AYAT

SOMMAIRE

Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Sommaire.....	iii
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux.....	xi

Introduction générale 1

CHAPITRE I : Les hydrures de terres rares 5

I. 1. Définition générale	5
I.1.1 Métallique ou la phase α	6
I.1.2 Dihydrure ou la phase β	6
I.1.3 Trihydrure ou la phase γ	8
I. 2. Magnétisme.....	10
I.2.1 Différents types de magnétisme	10
I.2 .1.1 Diamagnétisme	10
I.2 .1.2 Paramagnétisme	10
I.2 .1.3 Ferromagnétisme	11
I.2 .1.4 Antiferromagnétisme	11
I.2.2 Magnétisme des dihydrures	11
I.2 .2.1 ErH ₂	13
I.2 .2.2 GdH ₂	14

CHAPITRE II : Les méthodes de calcul 16

II. 1. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT).....	16
II. 1. 1 Théorème de Hohenberg et Kohn	17
II. 1. 2 Equation de Kohn-Sham	18

II. 1. 3 L'énergie d'échange-corrélation.....	19
II. 1. 4 Solution de l'équation de Kohn-Sham	20
II. 1. 5 Les systèmes à spins polarisés	21
II. 2. La méthode de pseudopotentiel	24
II. 3. La méthode des ondes planes augmentées (<i>Augmented Plane Waves ou APW</i>)	27
II. 4. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (<i>Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW</i>)	28
II. 5. La méthode linéaire des ondes planes augmentées avec Orbitales Local (... + <i>local orbitals ou LAPW+LO</i>).....	30
II. 6. La méthode <i>APW +Lo</i>	30
II. 7. La méthode <i>LDA+U (Local Density Approximation + Potential)</i>	32
<u>CHAPITRE III: Description et utilisations du WIEN2k</u>	35
III. 1. Description générale du code de simulation WIEN2K.....	35
III. 2. L'algorithme du WIEN2K.....	36
III. 3. Exemple d'application: le carbure de titane TiC	40
III. 3. 1. Définition de carbure de titane	40
III. 3. 2. Optimisation des paramètres du calcul	41
III. 3. 2. 1. Optimisation de $RMT_{min} * K_{max}$ (le paramètre de cut-off)	43
III. 3. 2. 2. Optimisation du nombre de points K.....	45
III. 3. 2. 3. Optimisation du volume de la cellule unitaire	46
III. 3. 3. Calcul de quelques propriétés électroniques.....	48
III. 3. 3. 1. Calcul de la densité électronique.....	49
III. 3. 3. 2. Calcul de la densité d'états (DOS)	51
III. 3. 3. 3. Calcul de la structure des bandes.....	54
III. 3. 3. 4. Calcul de la structure des bandes avec caractère de bande	57
III. 3. 4. Discussion des résultats.....	59
<u>CHAPITRE IV: Étude ab initio des dihydrures d'Erbium, de Gadolinium, et de Lanthane (ErH₂, GdH₂, LaH₂)</u>	60
IV. 1. Les structures de dihydrures d'Erbium, de Gadolinium, et de Lanthane (ErH ₂ , GdH ₂ , LaH ₂).....	60
IV. 2. Détail du calcul	61

IV. 2. 1. Optimisation des paramètres (le paramètre de cut-off et nombre de point K dans la zone de Brillouin) pour les structures volumiques	61
IV. 2. 1. 1. Optimisation de $R_{MTmin} * K_{max}$ (cut-off).....	63
IV. 2. 1. 2. Optimisation du nombre de points K.....	65
IV. 2. 1. 3. Optimisation du volume de la cellule unitaire.....	66
IV. 3. Résultats et discussion	70
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	85
<u>Références Bibliographiques</u>	86

LISTE DES FIGURES

Numéro de figure	Légende	Page
I-1 :	Structure hexagonale du métal de terre rare R, de la phase α et de la phase γ . Dans la phase α , l'hydrogène se dilue dans les sites tétraédriques T. Dans la phase γ , il remplit les sites octaédriques O en plus des sites T [Boukraa A. 1994].....	07
I-2 :	Allure typique de la résistivité en fonction de y, la teneur en hydrogène, dans un hydrure de terre rare lourde RH_y à la température ambiante [Boukraa A. 1994].....	07
I-3 :	Superstructures du sous-réseau H^{oct} dans les composés stœchiométriques $RH_{2.25}$ et $RH_{2.50}$ (Stalinski 1985). Pour la clarté de la figure, H^{tet} n'est pas tracé.....	09
I-4 :	Diagramme de phase typique des systèmes de R-H [Boukraa A. 1994].....	09
I-5 :	Diagramme expérimental de phase magnétique d' ErH_{2+x} indiquant la coexistence différente phase antiferromagnétiques commensurable et incommensurable ainsi que de domaines d'ordre à courte distance (SRO) ; construit à partir de données de résistivité électrique (triangles pleins : Vajda P. et al 1994) et de susceptibilité magnétique (cercles pleins : Boukraa A. et al. 1993b, croix : Carlin et al 1981b) [Vajda P. 1995].....	13
I-6 :	Diagramme expérimental des phases magnétiques de GdH_{2+x} (symboles ouverts) et GdD_{2+x} (symboles pleins) dans l'état relaxé (relaxed state) (en lignes solides) et dans l'état trempé (quenched state) (en lignes pointillées) obtenu à partir des études de résistivité électrique. IC, phase incommensurable ou ordre à courte distance (short-range order ou SRO); hel, phase hélicoïdale [Vajda P. 1995].....	15
II-1 :	Diagramme pour $n^{ième}$ itération du procédé selfconsistent pour résoudre des équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham.....	22
II-2 :	Schéma illustre le remplacement de la fonction d'onde de tous électrons et le potentiel de cœur avec une pseudofonction d'onde et le pseudopotential.	26
II-3 :	Division d'une cellule d'unité dans des régions de Muffin-tin et la région interstitielle, pour un cas avec deux types des atomes inéquivalent du remorquage. Le point noir est l'origine du système d'axe (qui peut mais n'a pas besoin de coïncider avec le noyau d'un atome).....	26

Numéro de figure	Légende	Page
III-1 :	Déroulement du programme dans WIEN2k [P. Blaha et al 2001].....	37
III-2 :	TiC cristallisé dans la structure Chlorure de Sodium.....	40
III-3 :	Fenêtre principale de 'WIEN in a BOX'.....	41
III-4:	La fenêtre 'Run Programs' du WIEN2K.....	42
III-5 :	Le générateur de structure 'Struct-Generator' du WIEN2k de TiC : a) pour le Charbon, b) pour le Titan.....	42
III-6 :	La fenêtre d'initialisation du WIEN2K.....	43
III-7 :	La fenêtrer 'Execute SCF-Cycle' du WIEN2k.....	44
III-8 :	La courbe de E_{tot} (Ry) en fonction du $R_{\text{MTmin}} * K_{\text{max}}$	45
III-9 :	La courbe de E_{tot} (Ry) en fonction du nombre de points K.....	46
III-10:	La fenêtre 'Optimize' du WIEN2K.....	47
III-11:	La fenêtre 'Tasks' du WIEN2K.....	49
III-12:	La fenêtre 'Electron Density Plots ' à WIEN2K.....	50
III-13:	Densité électronique du TiC sur le plan (100).....	50
III-14:	La fenêtre 'Density of States' à WIEN2K.....	52
III-15:	La densité totale d'état du composé TiC.....	53
III-16:	Densité partielle de l'état d de l'atome Ti dans le composé TiC.....	53
III-17:	Densité partielle de l'état $d-t2g$ de l'atome Ti dans le composé TiC.....	53
III-18:	Densité partielle de l'état $d-eg$ de l'atome Ti dans le composé TiC.....	53
III-19:	Densité partielle de l'état s de l'atome C dans le composé TiC.....	5
III-20:	Densité partielle de l'état p de l'atome C dans le composé TiC.....	53
III-21:	La fenêtre ' Bandstructure ' du WIEN2K.....	55
III-22:	La structure de bande de TiC.....	56
III-23:	La fenêtre de 'Bandstructure with band character' du WIEN2K.....	57

Numéro de figure	Légende	Page
III-24:	La structure de bande de TiC montrant les bandes à caractère t_{2g} de Ti.....	58
IV-1:	Les trois composés se cristallisent dans la structure fluorine de type CaF_2 : les sphères noire représentent les atomes de terre rare ($\times 4$) et les sphères blues représentent les atomes d'hydrogène qui occupe les sites tétraédriques ($\times 8$).....	60
IV-2	La fenêtre « StructGenerator » permettant de générer la structure dans le code WIEN2k d' ErH_2 : a) pour l'hydrogène, b) pour l'erbium.....	62
IV-3 :	Les courbes d'optimisation le paramètre de 'cut-off ' E_{tot} (Ry) en fonction du produit $\text{RMT}_{\text{min}} * \text{K}_{\text{max}}$ pour les trois composés.....	64
IV-4:	Les courbes de $E_{\text{tot}}(\text{Ry})$ en fonction du nombre de points K.....	65
IV-5 :	Les courbes de l'énergie totale (Ry) des trois composés en fonction du volume (Bohr^3).....	67
IV-6-a:	La densité totale d'état du composé ErH_2	70
IV-6-b:	La structure de bande du composé ErH_2	70
IV-6-c:	La densité totale d'état du composé GdH_2	71
IV-6-d:	la structure de bande du composé GdH_2	71
IV-6-e:	la densité totale d'état du composé LaH_2	72
IV-6-f:	la structure de bande du composé LaH_2	72
IV-7-a:	la densité totale d'état du composé ErH_2	75
IV-7-b:	la structure de bande du composé ErH_2	75
IV-7-c:	la densité totale d'état du composé GdH_2	76
IV-7-d:	la bande de structure du composé GdH_2	76
IV-8 :	Densité totale des états de l'atome Er dans le composé ErH_2	77
IV-9 :	Densité partielle de l'état s de l'atome Er dans le composé ErH_2	77
IV-10 :	Densité partielle de l'état p de l'atome Er dans le composé ErH_2	77
IV-11 :	Densité partielle de l'état d de l'atome Er dans le composé ErH_2	77
IV-12:	Densité partielle de l'état $d-e_g$ de l'atome Er dans le composé ErH_2	77

Numéro de figure	Légende	Page
IV-13 :	Densité partielle de l'état $d-t_{2g}$ de l'atome Er dans le composé ErH_2	77
IV-14 :	Densité partielle de l'état f de l'atome Er dans le composé ErH_2	78
IV-15 :	Densité totale des états de l'atome H dans le composé ErH_2	78
IV-16 :	Densité partielle de l'état s de l'atome H dans le composé ErH_2	78
IV-17 :	Densité totale des états de l'atome Gd dans le composé GdH_2	79
IV-18 :	Densité partielle de l'état s de l'atome Gd dans le composé GdH_2	79
IV-19 :	Densité partielle de l'état p de l'atome Gd dans le composé GdH_2	79
IV-20 :	Densité partielle de l'état d de l'atome Gd dans le composé GdH_2	79
IV-21 :	Densité partielle de l'état $d-e_g$ de l'atome Gd dans le composé GdH_2	79
IV-22 :	Densité partielle de l'état $d-t_{2g}$ de l'atome Gd dans le composé GdH_2	79
IV-23 :	Densité partielle de l'état f de l'atome Gd dans le composé GdH_2	80
IV-24 :	Densité totale des états de l'atome H dans le composé GdH_2	80
IV-25 :	Densité partielle de l'état s de l'atome H dans le composé GdH_2	80
IV-26 :	Densité totale des états de l'atome La dans le composé LaH_2	81
IV-27 :	Densité partielle de l'état s de l'atome La dans le composé LaH_2	81
IV-28 :	Densité partielle de l'état p de l'atome La dans le composé LaH_2	81
IV-29 :	Densité partielle de l'état d de l'atome La dans le composé LaH_2	81
IV-30 :	Densité partielle de l'état $d-t_{2g}$ de l'atome La dans le composé LaH_2	81
IV-31 :	Densité partielle de l'état $d-e_g$ de l'atome La dans le composé LaH_2	81
IV-32 :	Densité partielle de l'état f de l'atome La dans le composé LaH_2	81
IV-33 :	Densité totale des états de l'atome H dans le composé LaH_2	81
IV-34 :	Densité partielle de l'état s de l'atome H dans le composé LaH_2	81

LISTE DES TABLEAUX

Numéro du tableau	Légende	Page
III-1:	Variation de l'énergie en fonction du produit $R_{MTmin} * K_{max}$	44
III-2 :	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points K.....	45
III-3 :	Le volume de maille primitive à l'équilibre V_0 , le module de compressibilité (B), et l'énergie d'équilibre de TiC à partir de données expérimentales et calculées théoriquement.....	48
IV-1 :	Variation de l'énergie en fonction du produit $R_{MTmin} * K_{max}$	63
IV-2 :	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points K.....	66
IV-3 :	Constante a_0 de la maille primitive et module de compressibilité (B) de ErH_2 à partir des données expérimentales et calculées théoriquement.....	68
IV-4:	Constante a_0 de la maille primitive et module de compressibilité (B) de GdH_2 à partir du expérimental et théorie.....	68
IV-5:	Constante a_0 de la maille primitive et module de compressibilité (B) de LaH_2 à partir du expérimental et théorie.....	68
IV-6:	L'énergie de Fermi et le 'gap' des trois composés.....	74

Introduction générale

L'hydrogène est considéré comme un carburant idéal pour divers types de convertisseurs d'énergie. Il existe plusieurs modes de stockage de l'hydrogène, parmi lesquels on cite : l'hydrogène comprimé, l'hydrogène liquéfié, NaBH_4 , les hydrures métalliques, le charbon actif, les nanofibres et les nanotubes en carbone, les fullerènes, etc. Le mode de stockage sera sélectionné en général selon des critères de sécurité et de coût.

À cet égard, le stockage réversible de l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques (où certains composés solides ont la propriété de dissoudre les atomes d'hydrogène sur leurs sites interstitiels) est une alternative prometteuse avec beaucoup d'avantages attrayants comme la disponibilité de l'hydrogène et son aspect non polluant. Pendant les dernières décennies, un effort important a été consacré à l'identification des matériaux adéquats à un tel stockage d'hydrogène, surtout parmi les alliages intermétalliques [Vajeeston P. et al 2003].

L'importance technologique du comportement de l'hydrogène dans les métaux n'est plus à démentir. Les dispositifs de stockage d'énergie, la fragilisation par l'hydrogène, la catalyse sont autant de préoccupations où l'interaction de l'hydrogène avec les métaux de transition, de terres rares et leurs alliages soulève un intérêt particulier [Gupta M. 1978 et 1980].

Les métaux de terre rare réagissent exothermiquement avec l'hydrogène pour donner des composés stables [Shenoy G. K. et al 1976, Vajda P. 2004, Wang Y. et al 1994, Vajda P. et al 2001] dans certaines conditions. Les propriétés d'absorption d'hydrogène de ces alliages dépendent beaucoup des constituants, et les interactions métal-hydrogène jouent un rôle important dans la stabilité des hydrures [Vajeeston P. et al 2003].

La structure électronique des hydrures de terres rares est fondamentalement intéressante et technologiquement importante. D'un point de vue fondamental, on trouve des phénomènes intéressants comme les transitions de phase structurales et magnétiques, ainsi que les transitions métal-isolant de nature électronique pour toute la série des terres rares (lanthanides), permettant par conséquent d'étudier ces effets pour différentes concentrations en hydrogène et différents

métaux hôtes. Comme exemple d'applications potentielles, la transition de phase métal-isolant dans quelques dihydrures RH_{2+x} riches en x et proches de la limite de phase β - γ [Vajda P. et al 1995] a suscité récemment un intérêt énorme, car la transition entre une phase métallique et une phase isolante dans ces dihydrures surstœchiométriques est accompagnée d'un changement spectaculaire des propriétés optiques.

Le processus dit de “ miroir permutable ” (switching mirror) causé par ce changement réversible d'un métal réfléchissant la lumière à un isolant transparent (sous l'effet d'un signal causant une légère modification de la concentration d'hydrogène sur les sites octaédriques) a été réalisée pour la première fois par Huiberts et al. [Koitzsch C. et al 2004].

Les théories et les modèles théoriques pour l'étude des hydrures de terres rares ont évolué rapidement au cours des dernières décennies. Ces méthodes combinent des calculs de différents types qui couvrent des différentes échelles allant de l'échelle des dimensions atomiques à l'échelle macroscopique de la matière. Chaque échelle est utilisée pour calculer des propriétés que seront utilisées à leur tour pour des calculs correspondants à l'échelle suivante ce qui permet de remonter à la structure et aux différentes propriétés macroscopiques de la matière [Ouahab A. 2006].

L'étude des matériaux solides à l'échelle atomique commence souvent par un cristal idéal au zéro absolu pour lequel on calcule la structure électronique au moyen de la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory ou *DFT*). Ceci permet d'effectuer un traitement à l'aide de la mécanique quantique de la physique, derrière des caractéristiques telles que la stabilité, le comportement chimique, la relaxation des atomes, les transitions de phases, les propriétés électriques, mécaniques, optiques, magnétiques, etc. Pour la solution des équations de la *DFT*, plusieurs méthodes ont été développées.

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (Linearized Augmented Plane Waves ou *LAPW*) est l'une des méthodes les plus performantes. Elle est incorporée dans le code du WIEN2k qui est employé aujourd'hui dans le monde entier par plus de 500 groupes de chercheurs pour étudier les propriétés cristallines à l'échelle atomique (le site internet de ce progiciel est : www.wien2k.at).

De nos jours, des calculs de ce genre peuvent être effectués sur des ordinateurs suffisamment puissants pour des systèmes contenant environ 100 atomes par cellule unitaire [Schwarz K. et al 2002]. Il est basé sur la méthode du potentiel complet à ondes planes augmentées (et linéaires) + la méthode d'orbitales locales (full-potential (linearised) augmented plane-waves + local orbitals method ou *FP-(L) APW + lo*), qui est parmi les techniques les plus précises pour des calculs de structure électronique. Dans la *DFT*, l'approximation de densité locale de spin (Local Spin Density Approximation ou *LSDA*) ou, plus récemment, l'approximation de gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou *GGA*) sont employées pour traiter les termes d'échange et de corrélation. WIEN2k effectue des calculs tout-électron et prend en considération les effets relativistes parmi d'autres.

Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses inconvénients quant au calcul des diverses quantités. Par exemple, les propriétés qui se fondent sur la connaissance de la densité électronique près du noyau (champs hyperfins, gradients de champ électrique, etc.) exigent une description de tous les électrons plutôt qu'une approche pseudopotentielle avec des fonctions d'onde non physiques près du noyau. D'autre part, pour les études dans lesquelles la symétrie de la cellule unitaire change, la connaissance du tenseur des contraintes est nécessaire pour une optimisation structurale efficace. Ces tenseurs sont actuellement disponibles seulement dans des arrangements pseudopotentiels. Ainsi le choix de la méthode affecte la précision et la facilité ou la difficulté de calculer une propriété donnée. Les propriétés sont, par exemple, la structure des bandes d'énergie, la densité des états, la densité des électrons, les paramètres de structure, les forces agissant sur les atomes (pour l'optimisation de la géométrie), le tenseur des contraintes, et les spectres d'absorption ou d'émission des rayons X.

La théorie de la fonctionnelle de densité est l'une des méthodes dites *ab initio* ou méthodes de premiers principes (first principle methods) [Ouahabe A. 2006]. Ces appellations viennent du fait que ces méthodes de calcul des propriétés électroniques et structurales de la matière condensée ne font pas du tout usage de données expérimentales alors que les modèles classiques dits empiriques ou semi-empiriques. Ces dernières négligent certains termes mathématiques longs de l'équation de Schrödinger en remplaçant un ou plusieurs paramètres par des mesures expérimentales (ou découlant d'autres méthodes de simulation telles que les méthodes *ab initio*). Les méthodes *ab initio* et les méthodes *semi-empiriques* sont très utilisées pour l'étude de la matière condensée dans un état fondamental, de transition, ou dans un état excité. Les différences pratiques entre ces méthodes sont énumérées ci-dessous:

- Méthodes ab initio:
 - Elles sont limitées à quelques dizaines (voir centaines) d'atomes et mieux exécutées à l'aide d'ordinateurs de grande puissance.
 - La simulation d'une interface avec le vide ou un environnement dissolvant est implicite.
 - Des réalisations spécifiques incluent : GAMESS et GAUSSIEN.
- Méthodes Semi-empiriques:
 - Elles sont limitées à des centaines (voir milliers) atomes.
 - Des réalisations spécifiques incluent : AMPAC, MOPAC, et ZINDO.

Des calculs *ab initio* permettent ainsi de prévoir les propriétés des solides uniquement à partir de la connaissance de la structure des atomes dont ils sont constitués [Gerl M. et al 1997].

Nous allons calculer des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares par l'une des méthodes *ab initio* qui est la méthode dite tous-électrons sur une base du potentiel complet dans le cadre des ondes planes augmentées et linéarisées (Full-Potential Linearised Augmented Plane-Waves ou *FPLAPW*) implémentée dans le code WIEN2k.

Ce mémoire est organisé comme suit:

Le premier chapitre expose certaines propriétés électroniques des terres rares, et leurs réactions avec l'hydrogène, pour former les composés connus sous le nom d'hydrures de terre rare. Les types principaux de magnétisme sont présentés ainsi qu'une description du magnétisme des dihydrures d'erbium et de gadolinium.

Au chapitre deux, les méthodes de simulation qui seront utilisées sont décrites. Celles-ci reposent sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) qui a permis de développer plusieurs méthodes de calcul (*LAPW*, *APW*, etc.) ayant eu plus ou moins de succès en reproduisant ou en prédisant les propriétés recherchées.

Dans le chapitre trois, le code de simulation WIEN2k est exposé de manière très simple. Les étapes principales du calcul de certaines propriétés électroniques sont illustrées par l'étude d'un exemple.

Au chapitre quatre, le code WIEN2k est appliqué pour l'étude de nos matériaux qui sont les dihydrures d'erbium, de gadolinium et de lanthane. Certaines de leurs propriétés électroniques sont présentées et les résultats de cette étude sont discutés en détail.

Enfin, nous présentons les conclusions générales et les perspectives de ce travail à la fin du mémoire.

Chapitre I

Les hydrures de terres rares

I-1 Définition générale

Dans le tableau périodique, le scandium, l'yttrium, et les éléments métalliques situés entre le lanthane et le lutécium sont appelés '*terres rares*' parce qu'on les a d'abord extraits à l'état d'oxydes ressemblant aux alcalino-terreux à partir de minéraux peu courants. Ils se rencontrent principalement dans les pays suivants : Norvège, Suède, États-Unis, Australie, Inde, Canada et Brésil. Leurs atomes se distinguent par le remplissage progressif de la couche interne $4f^n$ ($0 \leq n \leq 14$) et par des couches externes $5d^1 6s^2$, généralement analogues, qui forment dans l'état métallique une bande de conduction à trois électrons. La similitude de leurs bandes d'énergie procure à la majorité des terres rares des propriétés chimiques très voisines.

Les terres rares (R) apparaissent dans quatre types de réseaux : le réseau cubique centré (c.c.), le réseau cubique à faces centrées (c.f.c.), le réseau hexagonal compact (h.c.), et le réseau rhomboédrique. Ainsi, si la température (ou la pression) est variée, il est possible d'observer des transitions structurales entre différents réseaux dans plusieurs terres rares. Par exemple, à très haute température et légèrement au-dessous de leur point de fusion, une majorité d'entre elles adoptent une structure cubique centrée.

L'hydrogène se dissout aisément dans les terres rares [Wang Y. et al 1994] pour former des composés stœchiométriques (dihydrures RH_2 et trihydrures RH_3) et des composés non-stœchiométriques RH_y sur une large gamme de concentrations ($0 < y \leq 3$). Les atomes d'hydrogène, à une température suffisamment élevée (> 150 K environ), sont thermiquement activés pour diffuser sur les sites interstitiels (tétraédrique T ou octaédrique O non occupés) existant dans le réseau.

L'hydrure de terre rare peut former en général trois phases principales de structures différentes :

I-1-1 Solution solide ou la phase α :

La phase α est une solution solide où les atomes de R forment un réseau hexagonal et les atomes H occupent les sites tétraédriques (T) de ce réseau à faibles concentrations ($y < 0,1$).

Dans cette phase, les terres rares lourdes Ho à Lu, ainsi que Sc et Y, forment, à basse température (au-dessous de ~ 200 K), la phase α^* où les atomes d'hydrogène constituent des chaînes en zigzag quasi-linéaires de paires H-H parallèles à l'axe hexagonal c (Figure I-1).

L'hydrogène se comporte dans la phase α comme une impureté car il augmente la résistivité électrique ρ du réseau (Figure I-2). Ce dernier se dilate avec l'addition des atomes H jusqu'à l'atteinte de la saturation et on assiste alors à la germination dans la phase α de petits 'îlots' de la phase β qui conduit à une région mixte $\alpha + \beta$.

I-1-2 Dihydrure ou la phase β :

La phase dihydrure cristallise en général dans la structure fluorine [Shaked H. et al 1984], où les atomes de R forment un réseau c.f.c. et l'hydrogène remplit les interstices tétraédriques de ce réseau pour produire un composé idéal RH_2 . Dans la réalité, c'est un composé légèrement sub-stœchiométrique $\text{RH}_{2-\zeta}$ qu'on peut former car certains sites T restent bloqués et interdits à l'hydrogène (il n'ont pas un minimum d'énergie) à cause de la présence d'imperfections et d'impuretés, comme c'est toujours le cas pour un cristal réel. Dans la pratique, on observe que plus le métal R sera pur et aura une structure avec peu de défauts, plus la valeur de ζ s'approchera de zéro et donc plus on s'approchera du dihydrure stœchiométrique (idéal) $\beta\text{-RH}_2$ où les sites T seraient tous occupés [Chiheb M. et al 1993]. L'environnement atomique du site du métal est idéalement celui du centre d'un cube dont les sommets sont des atomes d'hydrogène [Koitzsch C. et al 2004].

Malgré son appauvrissement en électrons de conduction, le dihydrure se révèle être meilleur conducteur (d'un facteur deux à trois aux conditions ambiantes) que le métal original (Figure I-2) à cause de la diminution du couplage électron-phonon [Daou J. N. et al 1988].

L'addition de plus d'hydrogène (+ x) conduit au remplissage progressif des interstices octaédriques O et la formation du composé surstœchiométrique RH_{2+x} . Cet hydrogène supplémentaire est assimilé à une impureté car il provoque un accroissement de la résistivité

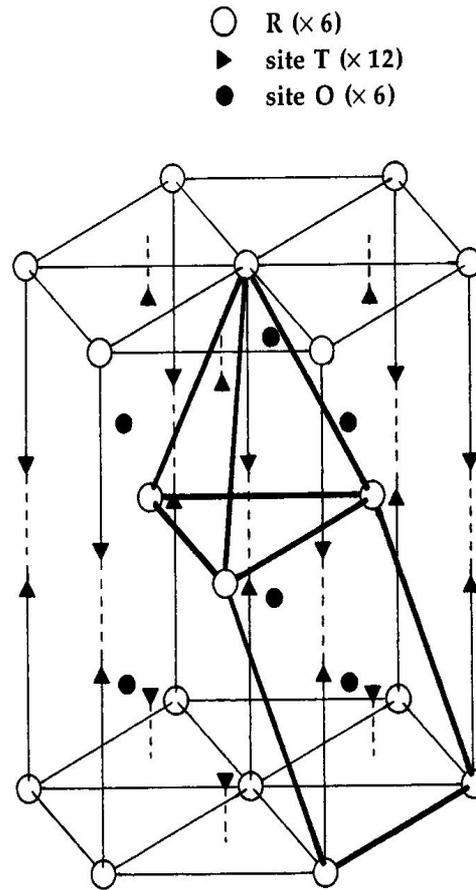


Figure I-1 : Structure hexagonale du métal de terre rare R, de la phase α et de la phase γ . Dans la phase α , l'hydrogène se dilue sur les sites tétraédriques T. Dans la phase γ , il remplit les sites octaédriques O en plus des sites T [Boukraa A. 1994].

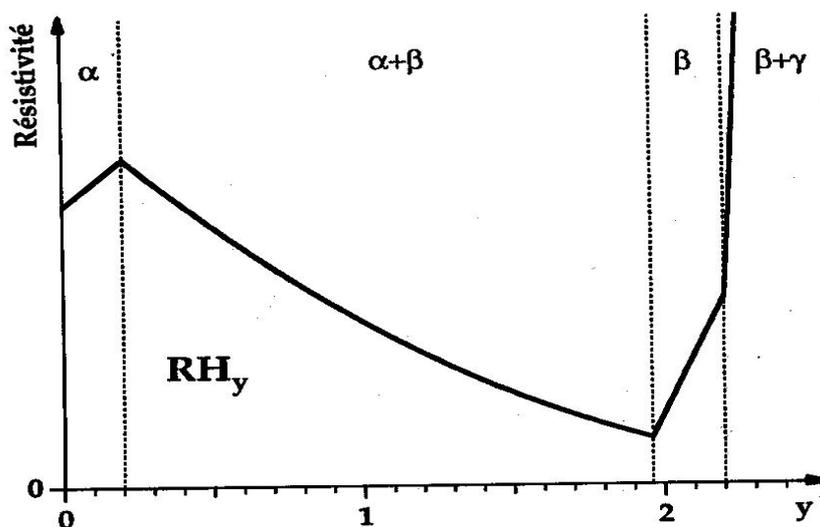


Figure I-2 : Allure typique de la résistivité en fonction de y , la teneur en hydrogène, dans un hydruire de terre rare lourde RH_y à la température ambiante [Boukraa A. 1994].

relativement à celle de RH_2 (Figure I-2). De plus, il conduit à une légère diminution avec x de la constante du réseau, comme cela a été mesuré expérimentalement pour plusieurs terres rares lourdes [Chiheb M. et al 1993]. Cette contraction fait qu'à une certaine concentration limite de la phase β , x_{β}^{max} , dépendant de la terre rare (pour DyH_{2+x} par exemple, $x_{\beta}^{\text{max}} = 0,23$ [Gupta M. 1980]), les sites O ne disposent plus d'espace suffisant pour loger les atomes H. Des germes de la nouvelle structure (phase γ) apparaissent alors dans la phase β pour donner naissance à une nouvelle phase appelée *la phase mixte* $\beta + \gamma$. Toutefois, il existe des terres rares qui ne forment pas cette phase (ce sont le lanthane, le cérium et le praséodyme) car leurs mailles sont les plus spacieuses parmi toutes les terres rares, ce qui a pour conséquence un prolongement de la phase β cubique jusqu'au trihydrure en formant la structure cubique du type BiF_3 [Boukraa A. 1994].

Dans la phase surstœchiométrique $\beta\text{-RH}_{2+x}$, et particulièrement pour des teneurs précises comme $x = 0,25, 0,50$ ou $0,75$, plusieurs chercheurs ont prédit l'apparition, à basses températures (lorsque l'activation de la diffusion est atténuée graduellement), d'un ordre à longue distance dans l'arrangement des atomes d'hydrogène sur les sites octaédriques. Cette proposition a été avancée pour expliquer certaines mesures de résistivité électrique, de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique sur ces composés. Khachatryan prédit théoriquement trois sur-réseaux comme illustré sur la Figure I-3 [Boukraa A. 1994]. Finalement, la diffraction neutronique a confirmé cette hypothèse et a permis d'identifier le sur-réseau de l'hydrogène octaédrique comme étant une structure DO_{22} (du type Ni_3Mo) [Vajda P. 2004].

I-1-3 Trihydrure ou la phase γ :

La structure de cette phase est du type HoD_3 avec les atomes du métal formant un réseau h.c. et l'hydrogène occupant les interstices T et O (Figure I-4). La phase γ est observée à partir des hydrures du néodyme [Stalinski K. 1985] et on détermine expérimentalement qu'elle a une nature semi-conductrice ou isolante [Vajda P. et al 1994-I].

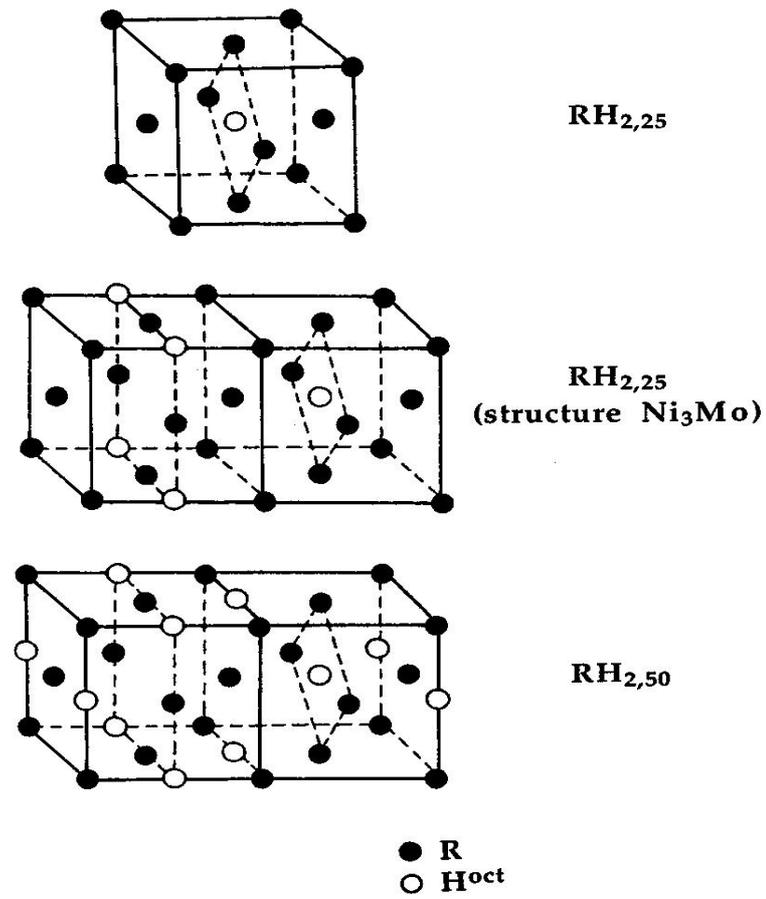


Figure I-3 : Surstructures du sous-réseau H^{oct} dans les composés stœchiométriques $RH_{2,25}$ et $RH_{2,50}$ (Stalinski 1985). Pour la clarté de la figure, H^{tet} n'est pas tracé [Boukraa A. 1994].

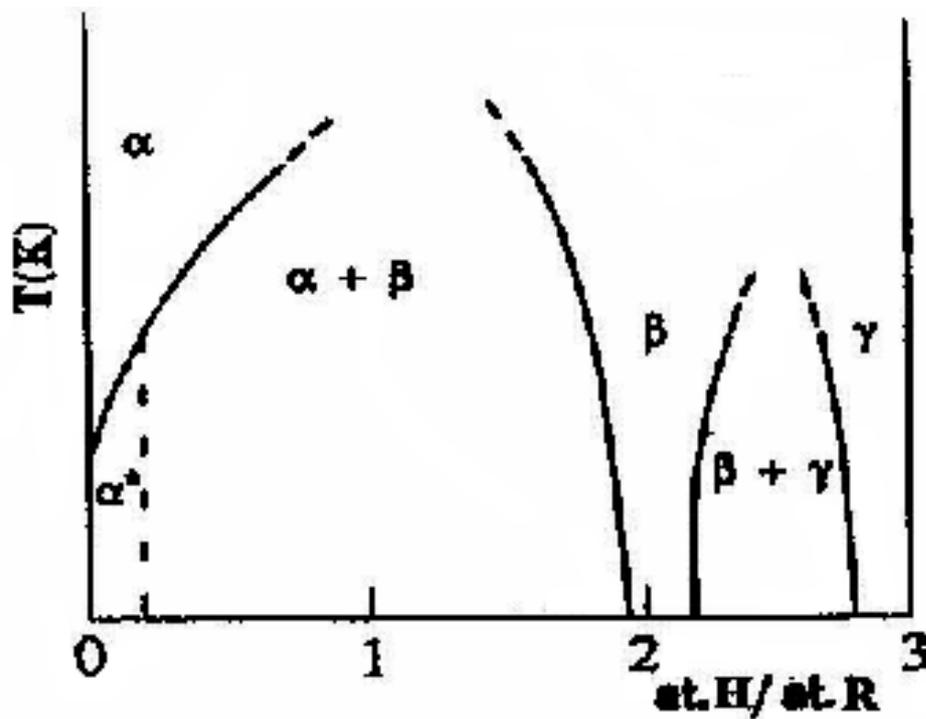


Figure I-4 : Diagramme de phase typique des systèmes R-H [Boukraa A. 1994].

I-2 Magnétisme

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, grâce à leur grande richesse de comportement. Par ailleurs, le magnétisme occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [Gerl M. et al 1997].

C'est la couche $4f$ incomplètement remplie qui confère un moment magnétique aux ions de terre rare et c'est le mécanisme de l'interaction de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) qui est une interaction d'échange indirect transmise par l'intermédiaire de la polarisation des électrons de conduction qui est responsable de l'apparition des structures magnétiques ordonnées de longue portée dans les métaux de terres rares. Par conséquent, la densité des électrons de conduction aura une grande influence sur l'ordre de grandeur des températures de transition magnétiques dans ces composés de terres rares. Comme nous le verrons, l'addition d'hydrogène à la terre rare mène à une déplétion des électrons de la bande de conduction et à une diminution générale des manifestations magnétiques.

I-2-1 Différents types de magnétisme :

I-2-1-1 Diamagnétisme :

Le diamagnétisme de la matière est le résultat des modifications du mouvement des électrons induites par l'application d'un champ magnétique. Conformément à la loi de Lenz, ces modifications tendent à s'opposer à la cause qui leur a donné naissance. Tous les atomes et molécules ont ainsi un certain diamagnétisme, qui donne une contribution négative à leur susceptibilité magnétique. Cette contribution est en général faible, et masquée par le paramagnétisme lorsqu'il existe. L'étude du diamagnétisme est donc particulièrement importante pour les atomes ou les ions à couches électroniques pleines [Gerl M. et al 1997].

I-2-1-2 Paramagnétisme :

Dans cette phase magnétique, les moments magnétiques élémentaires sont orientés aléatoirement dans toutes les directions à cause de l'agitation thermique. À une température supérieure à la température de transition (ferromagnétique de Curie ou antiferromagnétique de Néel), l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'interaction magnétique qui tend à structurer l'arrangement des moments magnétiques. L'aimantation de la substance est alors nulle sauf si un champ magnétique lui est appliqué.

I-2-1-3 Ferromagnétisme :

Un corps ferromagnétique a une aimantation spontanée (à une température assez basse), c'est à dire que la résultante de ses moments magnétiques n'est pas nulle même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Cette aimantation spontanée suggère que les spins des atomes (ici la terre rare) constituant le matériau sont arrangés de façon régulière et ordonnée, mais pas forcément dans un ordre colinéaire. Cet ordre disparaît (car vaincu par l'agitation thermique) lorsque la température est élevée au-delà d'une température de transition ordre-désordre (ferromagnétique à paramagnétique) caractéristique appelée la *température de Curie* T_C [Kittel C. 1983].

Le ferromagnétisme dans la phase cubique β des systèmes R-H est une exception car il n'existe que pour certains éléments de terres rares comme le néodyme [Vajda P. 1995].

I-2-1-4 Antiferromagnétisme :

Dans l'antiferromagnétisme, l'interaction des spins de différents voisins est un phénomène coopératif comme dans le cas du ferromagnétisme, mais de façon telle que les moments magnétiques se compensent [Smart L. et al 1997]. Ces derniers forment, dans le plus simple des cas, deux sous-réseaux de structures identiques mais d'aimantations opposées, où leur résultante est nulle aux températures inférieures à une température de transition ordre-désordre (antiferromagnétique à paramagnétique) caractéristique appelée la *température de Néel* T_N [Kittel C. 1983].

I-2-2 Magnétisme des dihydrures :

Contrairement au magnétisme 'itinérant' des éléments de transition qui est porté par les électrons de conduction délocalisés, le magnétisme des terres rares pures est localisé car les électrons $4f$, porteurs des moments magnétiques, sont enfouis dans le cœur des atomes. L'interaction d'échange entre ces moments magnétiques localisés, transmise indirectement par l'intermédiaire de la polarisation des électrons de conduction du métal, est appelée interaction RKKY, des initiales de leurs découvreurs (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida). La réduction en électrons de conduction lors de la formation des dihydrures de terres rares (de trois électrons à un seul) explique les faibles températures de transition magnétiques des dihydrures en comparaison aux métaux purs [Gupta M. 1978].

Toutes les terres rares lourdes R comprises entre le gadolinium et l'erbium forment des dihydrures cubiques β -RH_{2+x} qui s'ordonnent magnétiquement à basse température dans des structures aussi riches et variées que celles observées dans les métaux purs correspondants. Ces effets magnétiques sont une manifestation des interactions d'échange indirect du type RKKY transmises par les électrons de conduction entre les moments magnétiques localisés des atomes de terre rare. Une diminution de la densité de ces électrons par l'addition d'une faible concentration x d'atomes H sur les sites octaédriques au dihydrure pur réduit invariablement les températures de transition paramagnétique-antiferromagnétique par suite de la réduction du couplage d'échange.

Les structures magnétiques formées juste au-dessous de la température T_M de mise en ordre sont généralement incommensurables (IC) avec la périodicité du réseau cristallin ou commensurables (C) mais avec une longue période indiquant la présence de systèmes magnétiques frustrés [Boukraa A. 1994]. Ces structures sont probablement précédées par des fluctuations magnétiques dues à un ordre à courte distance. La structure incommensurable résulte de la compétition entre l'échange indirect qui est périodique et à longue portée et le champ cristallin qui force les moments magnétiques dans une direction ou un plan déterminé. C'est l'anisotropie magnétocristalline par le biais du champ cristallin qui l'emporte à basse température à travers une transition qui donne lieu à une structure commensurable [Vajda P. 1995]. La superposition éventuelle des phases commensurables et incommensurables dans un intervalle réduit de température indiquerait un transfert progressif de l'aimantation d'une phase à une autre.

On constate, de plus, que le magnétisme apparaît toujours à une température supérieure à celle du dihydrure pur en dépit de la réduction appréciable en électrons de conduction.

La majorité des dihydrures de terres rares s'ordonnent antiferromagnétiquement à basse température dans des structures plus complexes que la configuration à deux sous-réseaux opposés [Boukraa A. 1994].

I-2-2-1 ErH_2 :

Les premiers travaux sur ce système sont plutôt rares, non systématiques et concernés principalement par la recherche des propriétés magnétiques du dihydrure, préparé avec une pureté de 3N c.-à-d. à 99,9 % d'Er (0,1% d'impuretés) et parfois même d'une pureté beaucoup plus inférieure [Vajda P. et al 1994].

L'ordre dans le composé $\beta\text{-ErH}_{2+x}$ est antiferromagnétique à toutes les concentrations x de la phase β , (ici jusqu'à $x = 0,09$), comme c'est le cas dans $\beta\text{-DyH}_{2+x}$ et $\beta\text{-HoH}_{2+x}$ [Boukraa A. et al 1993]. $\beta\text{-ErH}_{2+x}$ est un AF complexe au-dessous de $T_N = 1,15\text{-}2,3\text{ K}$, avec un mélange de deux composantes commensurable et incommensurable à $1,5\text{ K}$ [Vajda P. 1995]. Les températures de transition magnétique diminuent d'abord pour des petites valeurs de x ($\leq 0,03$) avant d'augmenter avec de plus grandes valeurs de x . Nous présentons sur la figure II-5 le diagramme de phase magnétique proposé par Vajda P. et al [Vajda P. et al 1994] et illustrant la variation probable de l'ordre magnétique avec la composition x dans la phase β .

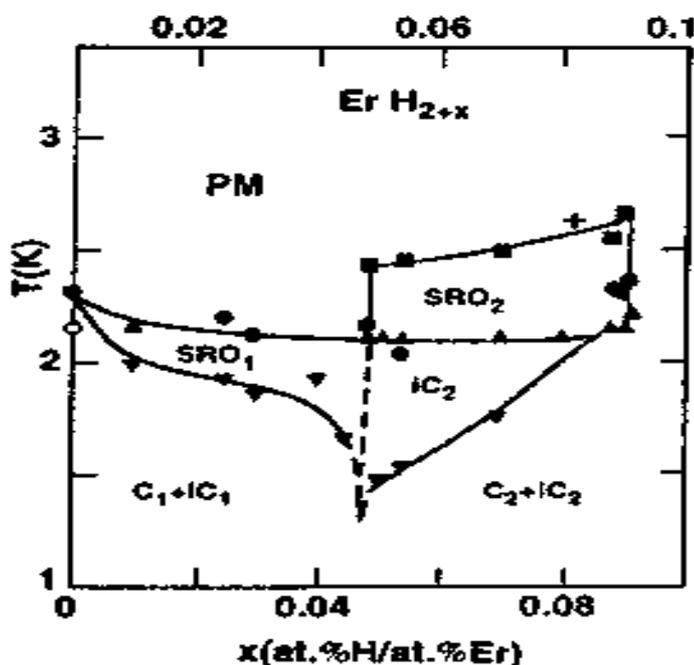


Figure I-5 : Diagramme expérimental des phases magnétiques de ErH_{2+x} indiquant la coexistence de différentes phases antiferromagnétiques commensurables et incommensurables ainsi que de domaines d'ordre à courte distance (SRO) ; construit à partir de données de résistivité électrique (triangles pleins : Vajda P. et al 1994) et de susceptibilité magnétique (cercles pleins : Boukraa A. et al. 1993b, croix : Carlin et al 1981b) [Vajda P. 1995].

I-2-2-2 GdH₂ :

Le diagramme expérimental de la phase magnétique de GdH_{2+x} dans l'état relaxé (relaxed) et dans l'état trempé (quenched) de l'hydrogène x dans l'intervalle $0 \leq x \leq 0,30$ est montré sur la figure I-6 [Vajda P. 1995].

Des mesures expérimentales de susceptibilité et de diffraction neutronique indiquent que le système GdH_{1,95} (x = 0) s'ordonne antiferromagnétiquement à ~ 20 K dans une structure colinéaire de type MnO (oxyde de manganèse) [Boughali S. 2000], avec un vecteur de propagation $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ et une température de transition de $22,0 \pm 0,5$ K, qui est très inférieure à celle du gadolinium pur (à 293 K) [Hémon S. et al 2000]. Les spins des plans (111) sont couplés ferromagnétiquement tandis qu'entre les plans (111) premiers voisins existe une interaction antiferromagnétique [Boukraa A. 1994]. L'addition d'une faible concentration x d'hydrogène conduit à une diminution de la température de mise en ordre magnétique car l'hydrogène dans le gadolinium diminue la densité des électrons de conduction et par voie de conséquence réduit le couplage d'échange magnétique à travers l'interaction R.K.K.Y. La structure magnétique devient, au fur et à mesure de l'introduction de l'hydrogène x, hélicoïdale et incommensurable le long de l'axe [111] car l'angle entre les spins de deux plans (111) voisins passe de 180° pour x = 0 à ~ 164° pour x = 0,05 [Boukraa A. 1994]. Par contre, si l'on ajoute d'avantage d'atomes d'hydrogène on remarque que la température d'ordre augmente au lieu de diminuer. Une explication exacte du phénomène n'est pas encore disponible mais elle est peut être liée à la nouvelle structure cristalline ou à la mise en ordre des atomes d'hydrogène O dans un sous-réseau comme observé précédemment.

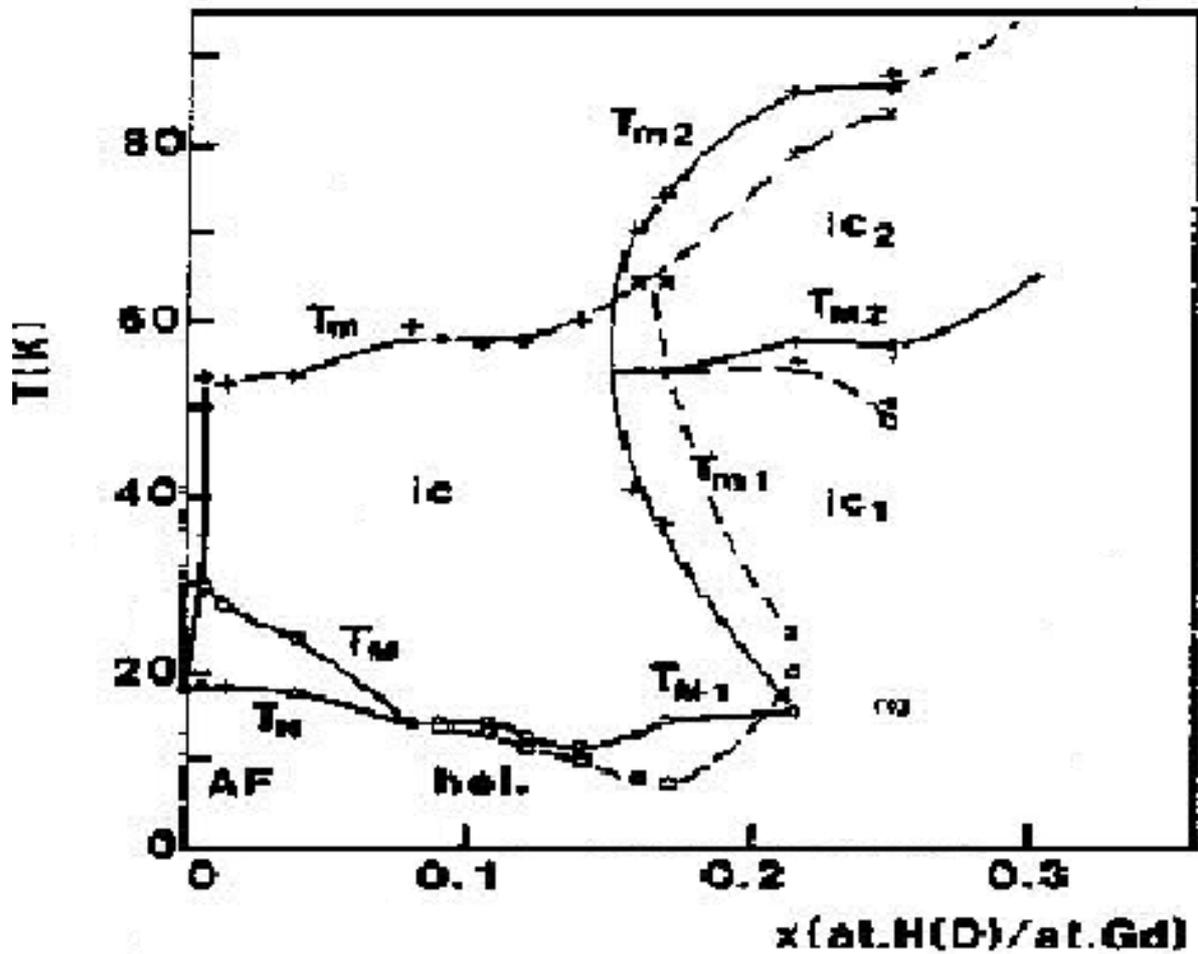


Figure I-6 : Diagramme expérimental des phases magnétiques de GdH_{2+x} (symboles ouverts) et GdD_{2+x} (symboles pleins) dans l'état relaxé (relaxed state) (en lignes solides) et dans l'état trempé (quenched state) (en lignes pointillées) obtenu à partir des études de résistivité électrique. IC : phase incommensurable ou ordre à courte distance (short-range order ou SRO), hel. : Phase hélicoïdale [Vajda P. 1995].

Chapitre II

Les méthodes de calcul

II-1 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Les solides contiennent des noyaux positifs et des électrons négatifs qui interagissent électriquement par l'intermédiaire de leurs charges (interactions noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron). La recherche des solutions de ce système macroscopique (énergie et fonctions d'onde) est appelée *problème à plusieurs corps (ou à N-corps)*. En négligeant l'interaction des spins, l'hamiltonien de ce système s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} , \quad [\text{II.1}]$$

où M_i est la masse d'un noyau de coordonnées \vec{R}_i , et m_e est la masse d'un électron de coordonnées \vec{r}_i . Le premier terme est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux, le deuxième celui des électrons, et les derniers termes décrivent l'interaction Coulombienne entre électrons et noyaux, entre électrons et électrons, et enfin entre noyaux et noyaux.

Pour simplifier ce problème on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer [Cottenier S. 2002]. Considérant les noyaux comme étant fixes par rapport aux électrons à cause de leur masse largement supérieure, on réécrit l'équation [II.1] comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad [\text{II.2}]$$

\hat{T} : opérateur d'énergie cinétique du gaz d'électrons,

\hat{V} : opérateur d'énergie potentielle d'interaction inter-électrons,

\hat{V}_{ext} : opérateur d'énergie potentielle coulombienne des électrons dans le potentiel des noyaux.

L'équation de Schrödinger est :

$$H\Psi = E\Psi \quad [\text{II.3}]$$

où :

$$E = T + V + V_{ext} \quad [\text{II.4}]$$

Cette équation à N-corps étant difficile à résoudre, on utilise pour cela *la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory ou DFT)* conçue par Hohenberg et Kohn en 1964 [Cottenier S. 2002].

Dans cette théorie, l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction dans son état fondamental est fonction uniquement de la densité électronique (ρ).

II-1-1 Théorème de Hohenberg et Kohn :

Théorème 1 : Il existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieur (V_{ext}) et la densité (ρ) de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) [Cottenier S. 2002].

Théorème 2 : La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK} est universelle). $E_{V_{ext}}$ atteint sa valeur minimale (qui est l'énergie totale à l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à (V_{ext}) donné [Cottenier S. 2002].

On peut donc écrire :

$$H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho] \quad [\text{II.5}]$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}) | \Psi \rangle \quad [\text{II.6}]$$

$$= \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad [\text{II.7}]$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad [\text{II.8}]$$

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ne fournissent pas une expression bien définie de la fonctionnelle $E[\rho]$. Pour y remédier, plusieurs approximations ont été apportées à la *DFT* [Haroun M. 2002].

II-1-2 Equation de Kohn-Sham :

En 1965, Kohn et Sham ont décrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et pour déterminer l'état fondamental de n'importe quel système, ils ont utilisé un principe variationnel [Singh D. J. 1994].

Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente (self-consistent) d'un ensemble d'équations de Schrödinger à une particule [Haroun M. 2002]. Une équation est donnée par :

$$\hat{H}_{KS} \Phi_i = \xi_i \Phi_i \quad [\text{II.9}]$$

$\Phi_i(\vec{r})$: fonction d'onde à une particule,

ξ_i : énergie d'une particule.

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad [\text{II.10}]$$

$$\hat{H}_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{ext} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad [\text{II.11}]$$

\hat{T}_0 : opérateur de l'énergie cinétique d'un électron,

\hat{V}_H : opérateur du potentiel de Hartree-Fock d'un électron,

\hat{V}_{xc} : opérateur du potentiel d'échange et corrélation où l'expression de l'énergie d'échange et corrélation est donnée comme suit [Usuda M. 2002] :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad [\text{II.12}]$$

La densité d'électrons est donnée pour la somme (l'ensemble) de tous les états occupés [Singh D. J. 1994] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}) \quad [\text{II.13}]$$

II-1-3 L'énergie d'échange et corrélation :

L'expression de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} (équation [II.12]) n'étant pas précisée, on utilise alors des approximations pour y remédier. Une approximation des plus utilisées est appelée *l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation ou LDA)*, dans laquelle on divise le volume total en volumes plus petits qui donnent un gaz d'électrons homogène [Cottenier S. 2002].

L'énergie d'échange et corrélation totale E_{xc} est alors donnée par [Singh D. J. 1994] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad [\text{II.14}]$$

où ξ_{xc} est la densité de l'énergie d'échange et corrélation d'une particule, celle-ci étant supposée plongée dans un gaz d'électrons homogène [Singh D. J. 1994].

Une optimisation de la *LDA*, appelée approximation de gradient généralisée (*Generalized Gradient Approximation (GGA)*), inclut des termes supplémentaires de gradients de densité électronique [Cottenier S. 2002], où le terme $\xi_{xc}(\rho)$ est remplacé par $\xi_{xc}(\rho, \Delta\rho)$ incluant ainsi l'information venant des variations (gradient) de la densité locale prise homogène dans le cadre de la *LDA* [Ouahab A. 2006].

II-1-4 Solution de l'équation de Kohn-Sham :

L'équation de Kohn-Sham s'écrit comme suit :

$$\underbrace{\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_\alpha + \hat{V}_{ext} \right)}_{\hat{H}_{Sp}} \Phi_m(\vec{r}) = \xi_m \Phi_m(\vec{r}) \quad [\text{II.15}]$$

où :

\hat{H}_{SP} : hamiltonien d'une particule (single particle).

Pour Hartree-Fock :

\hat{V}_α : opérateur d'échange,

$\Phi_m(\vec{r})$: orbitale à une particule.

Pour la *DFT* :

\hat{V}_α : opérateur d'échange et corrélation,

$\Phi_m(\vec{r})$: orbitales à une particule.

Les équations de Hartree-Fock et Kohn-Sham étant similaires, les mêmes techniques mathématiques peuvent être utilisées pour trouver leurs solutions. Dans ce cas, on peut mettre les orbitales de Kohn-Sham sous la forme :

$$\Phi_m = \sum C_{m\alpha} \Phi_\alpha(\vec{r}) \quad [\text{II.16}]$$

où $\Phi_\alpha(\vec{r})$ sont les fonctions de base et $C_{m\alpha}$ les coefficients du développement. La solution de l'équation de Kohn-Sham est obtenue en trouvant les coefficients $C_{m\alpha}$ qui optimisent l'énergie [Haroun M. 2002].

Le calcul des coefficients $C_{m\alpha}$ revient à résoudre l'équation séculaire d'une manière auto-cohérente (Figure II-1) jusqu'à minimisation de l'énergie totale :

$$(\mathbf{H} - \xi_m \mathbf{S}) \mathbf{C}_m = 0 \quad [\text{II.17}]$$

\mathbf{H} : hamiltonien de Kohn-Sham,

\mathbf{S} : matrice de recouvrement (chevauchement).

La nouvelle densité ρ^{out} est [Singh D. J. 1994] :

$$\rho^{out}(\vec{r}) = 2 \sum_i |\Phi_i|^2 \quad [\text{II.18}]$$

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \beta) \rho_{in}^i + \beta \rho_{out}^i \quad [\text{II.19}]$$

où i est le numéro de l'itérations et β un coefficient ou paramètre de mélange.

Les fonctions d'ondes Φ_i connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham, peuvent être écrites dans n'importe quelle base complète de fonctions d'ondes. Les bases peuvent être des orbitales atomiques, des fonctions d'ondes Gaussiennes, des ondes planes ou des ondes planes linéarisées et augmentées, etc.

II-1-5 Les systèmes à spins polarisés :

Pour des systèmes à spins polarisés, où l'électron peut avoir deux états possibles (spin haut ou spin bas), la densité du système est donnée par [Singh D. J. 1994] :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad [\text{II.20}]$$

Dans ces systèmes, l'approximation la plus adoptée est appelée *approximation de la densité locale de spin (Local Spin Density Approximation ou LSDA)* [Haroun M. 2002].

L'énergie d'échange et corrélation dans cette approximation est donnée comme suit :

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\vec{r} \quad [\text{II.21}]$$

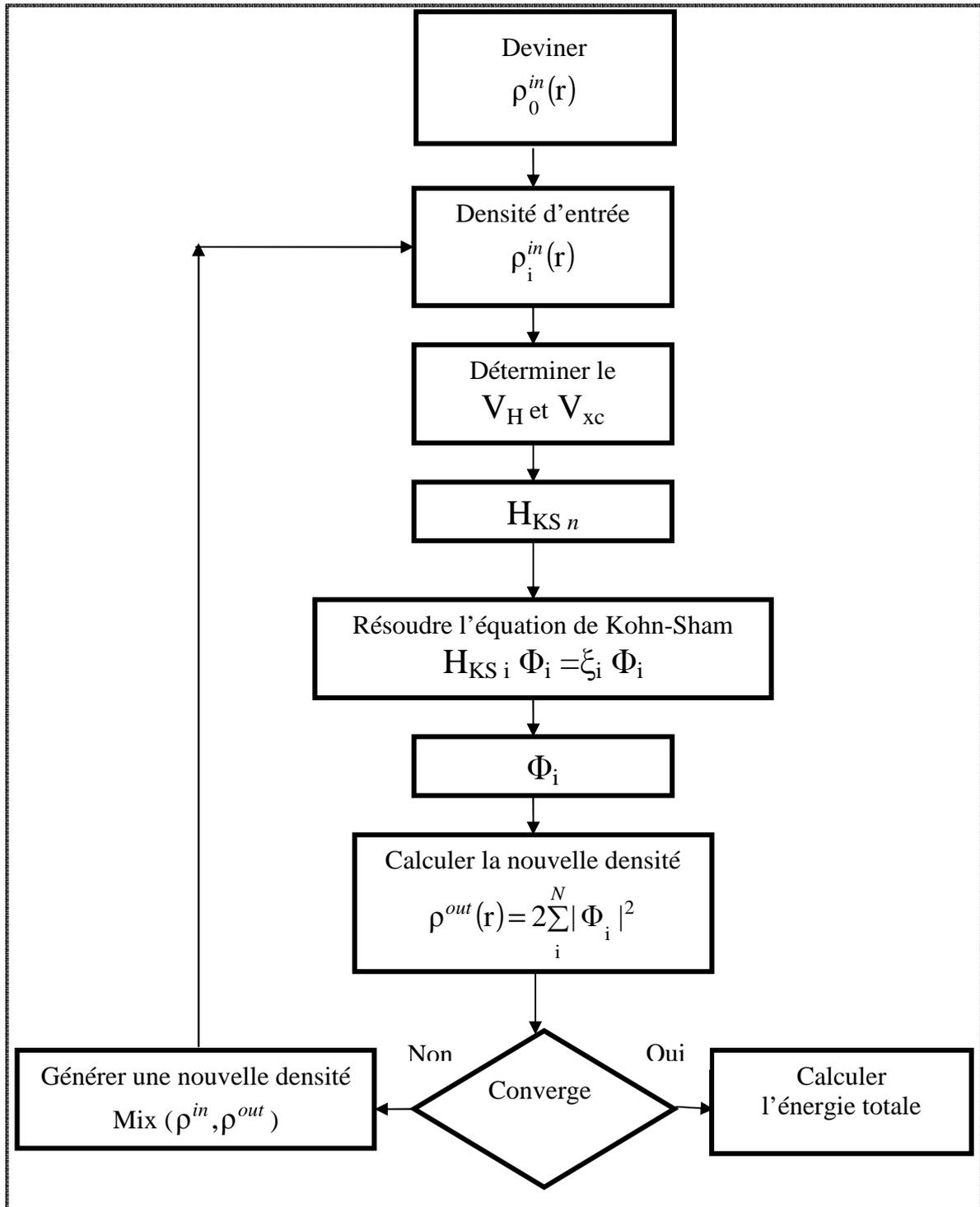


Figure II-1 : Diagramme pour la $n^{i\grave{e}me}$ itération du traitement auto-cohérent (self-consistent) pour résoudre les équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham [Cottenier S. 2002].

et l'équation de Kohn-Sham est dans ce cas :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_m^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}, \sigma) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \Phi_{m\sigma}(\vec{r}) = \xi_m \Phi_{m\sigma}(\vec{r}) \quad [\text{II.22}]$$

où σ est l'indice de spin ($\sigma = \uparrow, \downarrow$). La densité électronique totale par spin est :

$$\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_{OCC} \Phi_{m\sigma}^*(\vec{r}) \Phi_{m\sigma}(\vec{r}) \quad [\text{II.23}]$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par [Singh D. J. 1994] :

$$V_{xc}(\vec{r}, \sigma) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} \quad [\text{II.24}]$$

L'énergie totale du système devient alors une fonctionnelle de deux densités de spin, et l'expression devient [Haroun M. 2002] :

$$\begin{aligned} E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = & E_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \\ & + \sum_{OCC} \xi_m - \int d\vec{r} \left(\rho_\uparrow(\vec{r}) V_{xc,\uparrow}(\vec{r}) + \rho_\downarrow V_{xc,\downarrow}(\vec{r}) \right) - \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) V_H(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad [\text{II.25}]$$

Le terme Coulombien $E_{ext}[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité totale. La solution des équations peut être trouvée à l'aide d'une méthode auto-cohérente.

II-2 La méthode du pseudopotentiel

Dans le solide les électrons de valence déterminent les propriétés chimiques (leur comportement ressemble un peu à celui des électrons libres) et les électrons du cœur sont localisés autour des sites du réseau, et sont indépendants de l'environnement.

On utilise une base d'ondes planes, donc ; après utilisation du théorème de Bloch, la forme de la fonction d'onde devient [Cottenier S. 2002] :

$$\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n, \vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} \quad [\text{II.26}]$$

\vec{K} : vecteur du réseau réciproque,

\vec{k} : vecteur dans la première zone de Brillouin,

n : numéro de bande.

On ne prend pas une base infinie, alors on limite l'ensemble à tous les \vec{K} avec $K \leq K_{\max}$, qui revient à prendre une sphère de rayon K_{\max} centrée à l'origine de l'espace réciproque.

L'énergie cinétique des électrons libres correspondant à K_{\max} est appelée *l'énergie de coupure (cut-off energy)*, l'expression de cette dernière étant [Cottenier S. 2002] :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{\max}^2}{2m_e} \quad [\text{II.27}]$$

Mais comment allons-nous traiter le voisinage des ions où les orbitales ne sont plus des ondes planes et où le potentiel est fort ? Ce qui se passe dans l'ion est pratiquement indépendant de la relation entre E et K, car nous pouvons calculer l'énergie en appliquant l'opérateur hamiltonien à une orbitale en un point quelconque de l'espace, et dans l'espace intermédiaire cette opération nous donne l'énergie de l'électron libre.

En fait nous pouvons remplacer l'énergie potentielle réelle au voisinage de l'ion par une énergie potentielle efficace, le **pseudopotentiel**, qui donne la même fonction d'onde que le potentiel réel à l'extérieur de l'ion. L'étonnant est que ce pseudopotentiel est presque nul dans le voisinage de l'ion. Cette conclusion est basée sur une longue expérience pratique des pseudopotentiels aussi bien que sur des arguments théoriques que l'on appelle parfois théorème d'annulation [Kittel C. 1996]. La pseudofonction d'onde $\phi^{ps}(r)$ correspond à les électrons du cœur n'expose les oscillations hâtes à la fonction d'onde réel, alors le nombre d'onde plan nécessaire pour sa représentation est réduite (Figure II-2) donc elle est sans nœuds, mais elle est identique à la fonction d'onde de valence réelle en dehors de rayon du cœur choisi r_c .

La pseudofonction d'onde et la fonction d'onde réelle (fonction d'onde tous les électrons) doivent générer la même densité de charge au niveau du cœur, ceux-ci résulte de la conservation de la norme [Singh D. J. 1994]:

$$\int_0^r dr r^2 \Phi^{ps*}(r) \Phi^{ps}(r) = \int_0^r dr r^2 \Phi^*(r) \Phi(r) \quad [\text{II.28}]$$

Le pseudopotentiel est réalisé par la condition de transférabilité, c'est à dire peuvent être utilisé avec succès dans n'importe quel autre environnement chimique (volume, surface, etc....) [Ferhat M. et al 2003].

En 1928, Bachelt, Hamman, et Slater (BHS) ont établi tous les pseudopotentiels de tous les éléments du tableau périodique [Singh D. J. 1994].

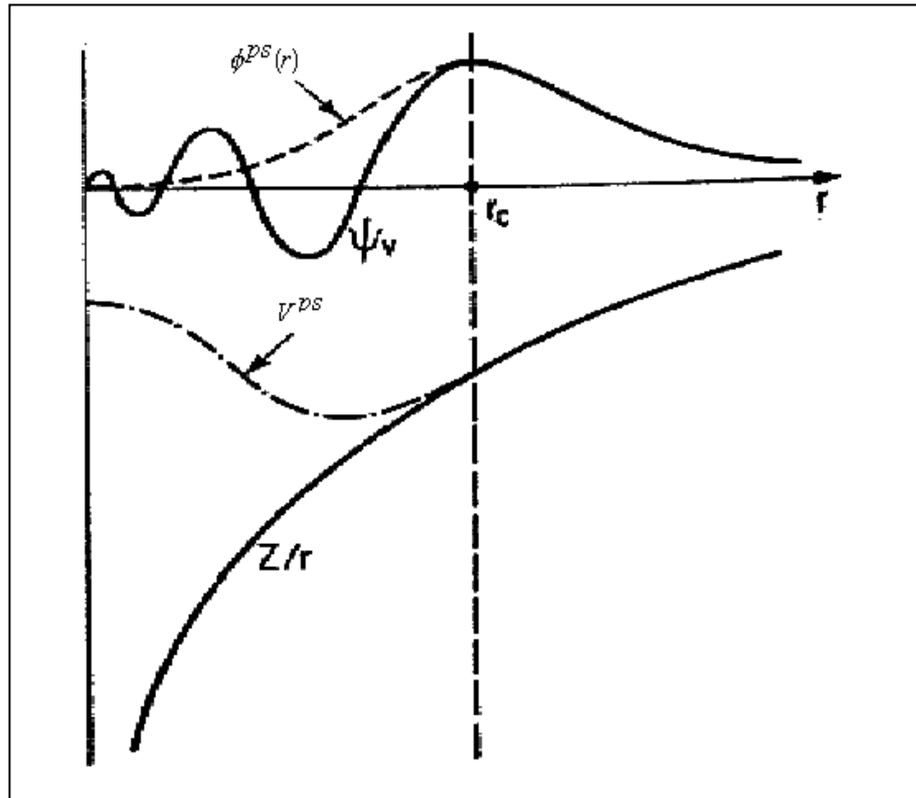


Figure II-2 : Schéma illustrant le remplacement respectif de la fonction d'onde de tous les électrons et du potentiel du cœur par une pseudo-fonction d'onde et par un pseudo-potential.

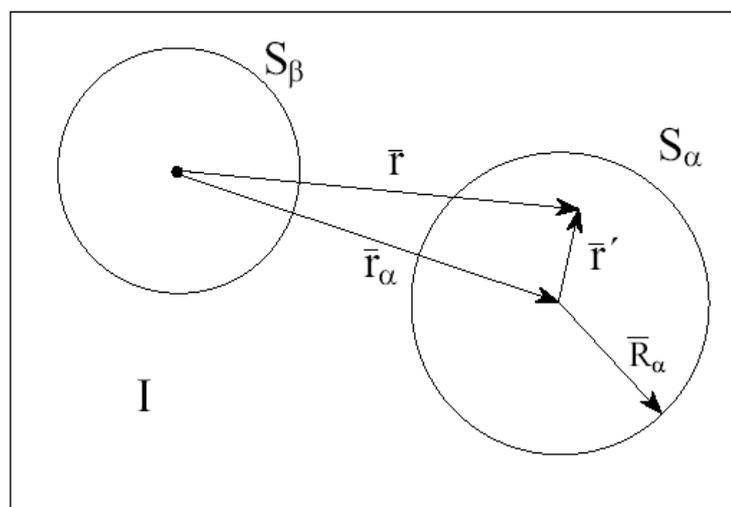


Figure II-3 : Division d'une cellule unité en région de 'muffin-tin' et en région interstitielle, pour le cas avec deux atomes non équivalents. Le point noir est l'origine du système d'axes (qui peut mais n'a pas besoin de coïncider avec le noyau d'un atome) [Cottenier S. 2002].

II-3 La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves ou APW)

Slater a développé en 1937 la méthode APW [Singh D. J. 1994], où dans le solide, à proximité du noyau, les électrons se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils sont décrits par des orbitales atomiques, et dans les régions éloignées du noyau, les électrons sont plus ou moins libres de sorte qu'on convienne de les décrire par des ondes planes. Ainsi, on divise l'espace en deux régions distinctes : une sphère de rayon R_α centrée sur le noyau de chaque atome, communément appelée '*sphère muffin-tin*', et l'espace restant à l'extérieur de ces sphères appelé *la région interstitielle* [Cottenier S. 2002]. Les électrons appartenant à la première zone sont traités en utilisant la combinaison d'orbitales de fonctions d'ondes harmoniques sphériques, ceux de la deuxième zone sont décrits par une base d'ondes planes :

$$\Phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad [\text{II.29}]$$

où :

$$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha \quad (\text{voir la Figure II-3}) \quad [\text{II.30}]$$

Ω : volume de la cellule unitaire,

$Y_{lm}(\hat{r})$: harmoniques sphériques,

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$: coefficients du développement,

u_l^α : solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger.

Les ondes planes sont augmentées par les harmoniques sphériques d'où le nom de la méthode, où l'objectif de cette méthode est de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique dans un solide [Haroun M. 2002].

La fonction d'onde est continue à la limite entre la sphère muffin-tin et la région interstitielle. On développe la fonction d'onde plane en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome α [Cottenier S. 2002] :

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r}'|) Y_{lm}^*(\vec{k} \hat{+} \vec{K}) \quad [\text{II.31}]$$

j_l est la fonction de Bessel à l'ordre l .

On peut calculer les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ après avoir posé $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$ et remplacé dans l'équation (II.29) [Cottenier S. 2002] :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}). \quad [\text{II.32}]$$

On remarque que ces coefficients dépendent de l'énergie E qui est ici une variable.

Les énergies ne peuvent être obtenues par une simple diagonalisation de l'hamiltonien, puisque les éléments de matrice de l'hamiltonien dépendent de ces énergies en question [Haroun M. 2002].

II-4 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (*Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW*)

En 1975, Anderson et al ont proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base (les solutions radiales de l'équation de KS) à l'intérieur de la sphère muffin-tin et leurs dérivées par rapport à l'énergie sont continues à la surface de la sphère atomique (pour une énergie E_l fixée). Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées *LAPW* [Singh D. J. 1994].

Les fonctions de base sont alors données par :

$$\Phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right] * Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}, \quad [\text{II.33}]$$

où les $B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont les coefficients de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie comme les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ pour la fonction radiale. La détermination des $B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ et $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ se fait en imposant la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée à la limite de la sphère muffin-tin.

La quantité E_l^α devrait être choisie près du centre de la bande d'énergie avec le caractère l correspondant.

La base utilisée dans ce cas pour écrire les fonctions d'ondes est plus flexible. Le potentiel dans le volume de chaque sphère a une forme sphérique. C'est la technique dite du potentiel complet dans le cadre des ondes planes augmentées et linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves ou *FP-LAPW*) [Ouahab A. 2006].

II-5 La méthode linéaire des ondes planes augmentées avec orbitales locales (... + local orbitals ou LAPW+LO)

Singh a proposé une technique alternative en introduisant un troisième genre de fonctions de base.

Une orbitale locale est définie comme suit :

$$\Phi_{\alpha', LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha'} \\ \left[\begin{array}{l} A_{lm}^{\alpha', LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + \\ B_{lm}^{\alpha', LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + \\ C_{lm}^{\alpha', LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'}) \end{array} \right] \cdot Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha'} \end{cases}, \quad [\text{II.34}]$$

Les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha', LO}$, $B_{lm}^{\alpha', LO}$ et $C_{lm}^{\alpha', LO}$ sont déterminés tels que le *LO* soit normalisé, et a la valeur nulle et une pente nulle à la frontière de la sphère muffin-tin.

L'ajout des orbitales locales augmente la taille de la base de *LAPW*.

II-6 La méthode APW + lo

Sjosted, Nordstrom et Singh ont posé la question suivante : Est-il possible de combiner les avantages des méthodes *LAPW* et *APW*, c.-à-d. trouver une base indépendante du point de vue énergétique ? [Ambrosch-Draxl C. 2003].

Comme réponse à cette question, ils ont proposé la méthode *APW+lo* (*lo* signifie orbitale locale, mais il diffère de celui utilisé dans la méthode *LAPW*) où la base de cette méthode contient deux sortes de fonctions. La première sorte est *APW*, avec une énergie E_l^{α} fixée :

$$\Phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^{\alpha}(\vec{r}', E_l^{\alpha}) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad [\text{II.35}]$$

La deuxième sorte est formée par des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode *LAPW+LO* :

$$\Phi_{\alpha', Lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha'} \\ \left[\begin{array}{l} A_{lm}^{\alpha', Lo} u_l^{\alpha'}(\vec{r}', E_l^{\alpha'}) \\ + B_{lm}^{\alpha', Lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(\vec{r}', E_l^{\alpha'}) \end{array} \right] Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha'} \end{cases} \quad [\text{II.36}]$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha', Lo}$ et $B_{lm}^{\alpha', Lo}$ sont déterminés par la condition que les *lo* soient nulles à la frontière de la sphère et normalisées.

Pour des résultats précis, l'ensemble de la base *APW+lo* semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode *APW*. C'est moins que dans la méthode *LAPW+LO*. On utilise *APW+lo* pour les états qui convergent difficilement (états *f* ou *d*, atomes avec une petite sphère par exemple).

Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode *APW*, et le calcul converge rapidement.

II-7 La méthode LDA+U (Local Density Approximation + Potential)

Les développements dans la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) dans les deux dernières décennies ont abouti à la méthode *LDA+U* [Petukhov A. G. et al 2003], qui semble être une méthode avec plus de succès.

Anisimov, Zaanen, et Anderson (AZA) [Anisimov V. I. et al 1991 dans Pickett W. E. et al 2004] ont choisi de raffiner la *LDA* en incluant un potentiel dépendant d'orbitale d'un électron afin de prendre en considération explicitement les répulsions importantes de Coulomb non traitées entièrement dans la *LDA* [Pickett W. E. et al 2004].

La *LDA+U* est un arrangement qui tient compte de la dépendance orbitale des potentiels de Coulomb et d'échange, qui est absent dans la *LDA*. Le potentiel de *LDA+U* est supposé jouer deux rôles :

- 1- renforcer l'interaction de Coulomb et pour enlever de l'arrangement de la *LDA* l'effet de l'auto-interaction.
- 2- donner approximativement une signification physique aux valeurs propres de Kohn-Scham comme énergies de quasi-particules et des états de trou et d'électron aux états occupés et inoccupés, respectivement [Usuda M. 2002].

Le premier but de ceci est d'étudier une méthode empirique de *LDA+U*, dans lequel le paramètre efficace U_{eff} , où :

$$U_{eff} = U - J, \quad [\text{II.37}]$$

est traité empiriquement, afin d'améliorer la structure de bande près de l'énergie de Fermi [Usuda M. 2002].

Le but principal de la *LDA+U* est d'identifier les orbitales atomiques *d* ou *f* qui sont bien localisées et de décrire leurs interactions électroniques en tant qu'états fortement corrélés [Haroun M. 2002].

La *LDA+U* a été utilisée avec succès pour décrire la structure électronique d'un certain nombre d'isolants magnétiques [Haroun M. 2003].

On définit la fonctionnelle de l'énergie totale de l'arrangement *LDA+U* par [Usuda M. 2002] :

$$E_{LDA+U}[\rho, \{n_{lm}^{a\sigma}\}] = E_{LDA}[\rho] + E_U[\{n_{lm}^{a\sigma}\}] - E_{dc}[\{n_{lm}^{a\sigma}\}] \quad [\text{II.38}]$$

$E_{LDA}[\rho]$: énergie de l'état fondamental dans la *LDA*,

$E_U[\{n_{lm}^{a\sigma}\}]$: énergie d'interaction électron-électron,

$E_{dc}[\{n_{lm}^{a\sigma}\}]$: terme qui explique approximativement l'énergie d'interaction qui est déjà incluse dans $E_{LDA}[\rho]$ (comptée deux fois),

ρ : densité d'électrons,

$n_{lm}^{a\sigma}$: occupations (a dénote l'index de l'atome, l le nombre quantique de moment angulaire orbital, et m le nombre quantique magnétique).

L'équation [II.37] affirme que la *LDA* suffit en l'absence des polarisations des orbitales, alors que le dernier est décrit par un hamiltonien de type champ moyen (mean-field) (Hartree-Fock) [Usuda M. 2002] :

$$E_U[\{n_{lm}^{a\sigma}\}] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_a \sum_{lm} \sum_{l'm'} U_{lm l'm'}^a n_{lm}^{a\sigma} n_{l'm'}^{a-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_a \sum_{lm} \sum_{l'm'}' (U_{lm l'm'}^a - J_{lm l'm'}^a) \quad [\text{II.39}]$$

$\sum_{l'm'}'$ signifie la sommation sur l' et m' , sauf sur $l'=l$, $m'=m$.

U et J sont respectivement les paramètres de Coulomb et d'échange.

$$E_{dc}[\{n_{lm}^{a\sigma}\}] = \frac{1}{2} \sum_{al} U_{al} N_{al} (N_{al} - 1) - \frac{1}{2} \sum_{al} J_{al} \sum_{\sigma} N_{al\sigma} (N_{al\sigma} - 1) \quad [\text{II.40}]$$

$$N_{al} = \sum_{\sigma m} n_{lm}^{a\sigma} \quad [\text{II.41}]$$

et

$$N_{al\sigma} = \sum_m n_{lm}^{a\sigma} \quad [\text{II.42}]$$

Le potentiel orbital dans *LDA+U* (qui est obtenu après étapes illustré dans la référence [Usuda M. 2002]).

$$V_{alm}(r) \equiv V_{eff}(r) - U_{al}^{eff} \left(n_{lm}^{a\sigma} - \frac{1}{2} \right) \quad [\text{II.43}]$$

$$V_{eff} = V_{LDA} = V_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad [\text{II.44}]$$

$$U_{al}^{eff} = U_{al} - J_{al} \quad [\text{II.45}]$$

L'équation [II.43] donne le gap de Mott-Hubbard : l'orbitale occupée ($n_{lm}^{a\sigma} = 1$) est décalée de $(-U_{al}^{eff}/2)$ et celle inoccupée ($n_{lm}^{a\sigma} = 0$) de $(U_{al}^{eff}/2)$ donnant les bandes supérieures et inférieures de Hubbard [Usuda M. 2002].

Chapitre III

Description et utilisation du WIEN2k

III-1 Description générale du code de simulation WIEN2k

Le code de simulation WIEN a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans *Comput. Phys. Commun.* **59** (1990) 399 [Blaha P. et al 2001].

Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multi-plateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [Blaha P. et al 2001].

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi,
- la densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X,
- l'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure,
- les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins,
- la polarisation des spins (structures ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite,
- les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,
- les propriétés optiques.

III-2 L'algorithme du WIEN2k

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III-1).

La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre *cas* (de matériau étudié) et on définit la structure dans *cas.struct*. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- ❖ NN : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance *f*, d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure *cas.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *cas.outputnn*.
- ❖ SGROUP : détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.
- ❖ SYMMETRY : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- ❖ LSTART : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGAs Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry [Blaha P. et al 2001].

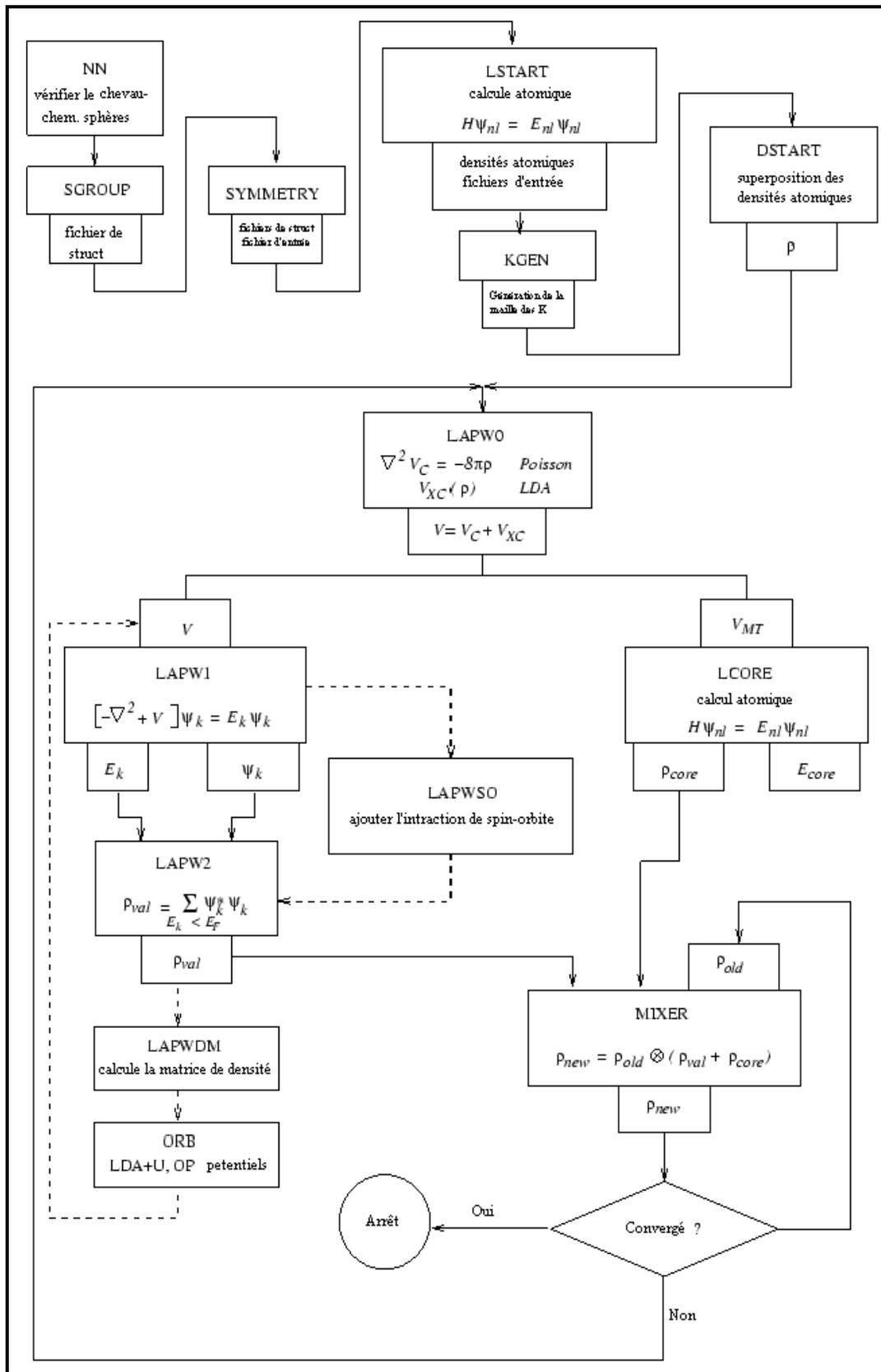


Figure III-1 : Déroulement du programme dans WIEN2k [Blaha P. et al 2001].

- ❖ KGEM : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B.
- ❖ DSTART : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne *run_lapw*, est constitué de cinq sous-programmes [Blaha P. et al 1999] :

- ✓ LAPW0 (POTENTIEL) : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [Dohmen R. et al 2001].
- ✓ LAPW1 (BANDES) : est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *cas.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [Blaha P. et al 1999].
- ✓ LAPW2 (RHO) : utilise le fichier *cas.vector* ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- ✓ LCORE : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [Blaha P. et al 2001].
- ✓ MIXER : est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère

atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale [Blaha P. et al 2001] qui sera utilisée à l'itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2 [Blaha P. et al 1999].

Le fichier *cas.scf* est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

III-3 Exemple d'application : le carbure de titane TiC

III-3 -1 Définition du carbure de titane

Pour montrer quelles sont les étapes nécessaires pour initialiser un calcul et effectuer un cycle cohérent sous une forme très abrégée, on utilise l'exemple du carbure de titane (TiC), qui n'est pas magnétique. On utilise habituellement la configuration électronique $3d^2 4s^2$ pour Ti et $2s^2 2p^2$ pour C.

Le carbure de titane est un composé réfractaire et métallique qui se cristallise dans la structure du chlorure de sodium (Figure III-2) et a une combinaison peu commune de propriétés à savoir un point de fusion d'environ 3100 °C, une conductivité métallique et une dureté comparable à celle du diamant. Il est employé par exemple pour des outils de coupe dans l'industrie aéronautique [Schwarz K. et al 2002].

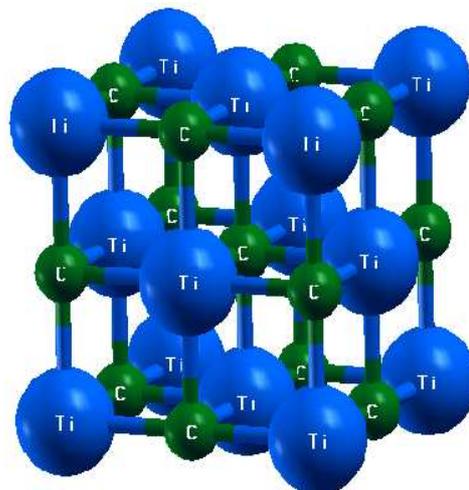


Figure III-2 : TiC cristallise dans la structure Chlorure de Sodium.

Nous avons utilisé la méthode *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) sur une base d'ondes (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves ou *FP-LAPW*) implémentée dans le code WIEN2k où le terme d'échange et corrélation est de type *GGA* pour obtenir les propriétés structurales du carbure de titane (TiC).

Comme pour l'énergie de 'cut-off', pour avoir une bonne évaluation de l'énergie totale et de la structure électronique (structure des bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques) du matériau étudié, un nombre de points K (vecteurs d'onde des électrons) dans la première zone de Brillouin trop grand alourdit les calculs. Par conséquent, le nombre

de points K doit être optimisé pour réaliser un bon compromis entre une bonne précision et un temps de calcul minimum [Ouahab A. 2006]. Pour cela, nous avons commencé cette étude par l'optimisation des paramètres du code WIEN2k, c'est-à-dire l'énergie de 'cut-off' et le nombre de points K, relativement aux énergies totales.

III-3-2 Optimisation des paramètres du calcul

On crée un répertoire (de notre cas) sous le nom 'TiC' dans lequel sera créé un autre fichier vide qui sera appelé 'TiC.struct'.

On invoque l'interface graphique utilisateur «WIEN in a BOX» (WIEN dans une BOÎTE) avec la commande 'Wien' sur la ligne de commande ou comme raccourci sur le bureau (Figure III-3).

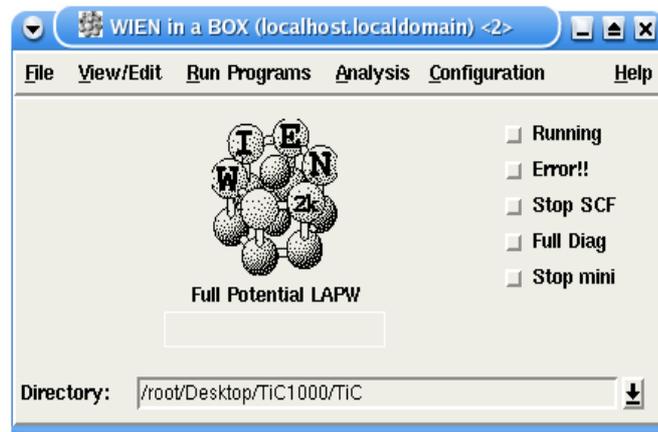


Figure III-3 : Fenêtre principale de 'WIEN in a BOX'.

On sélectionne 'Run Programs' (Figure III-4), puis 'Struct-Generator (^G)' (Figure IV-5).

On introduit alors les données suivantes :

Le titre est TiC, la constante de maille cubique conventionnelle $a=4,46770858 \text{ \AA}$ [Blaha P. et al 2001], les angles α , β , γ sont droits [Blaha P. et al 2001], le type de maille cfc, les nombres atomiques Z sont 22 pour Ti et 6 pour C, les rayons 'muffin-tin' des sphères R_{MT} sont 2,0 Bohr pour Ti et 1,9 Bohr pour C, et les positions dans la cellule unité sont Ti (0,0,0) et C (0,5;0,5;0,5).



Figure III-4: La fenêtre 'Run Programs' du WIEN2k.

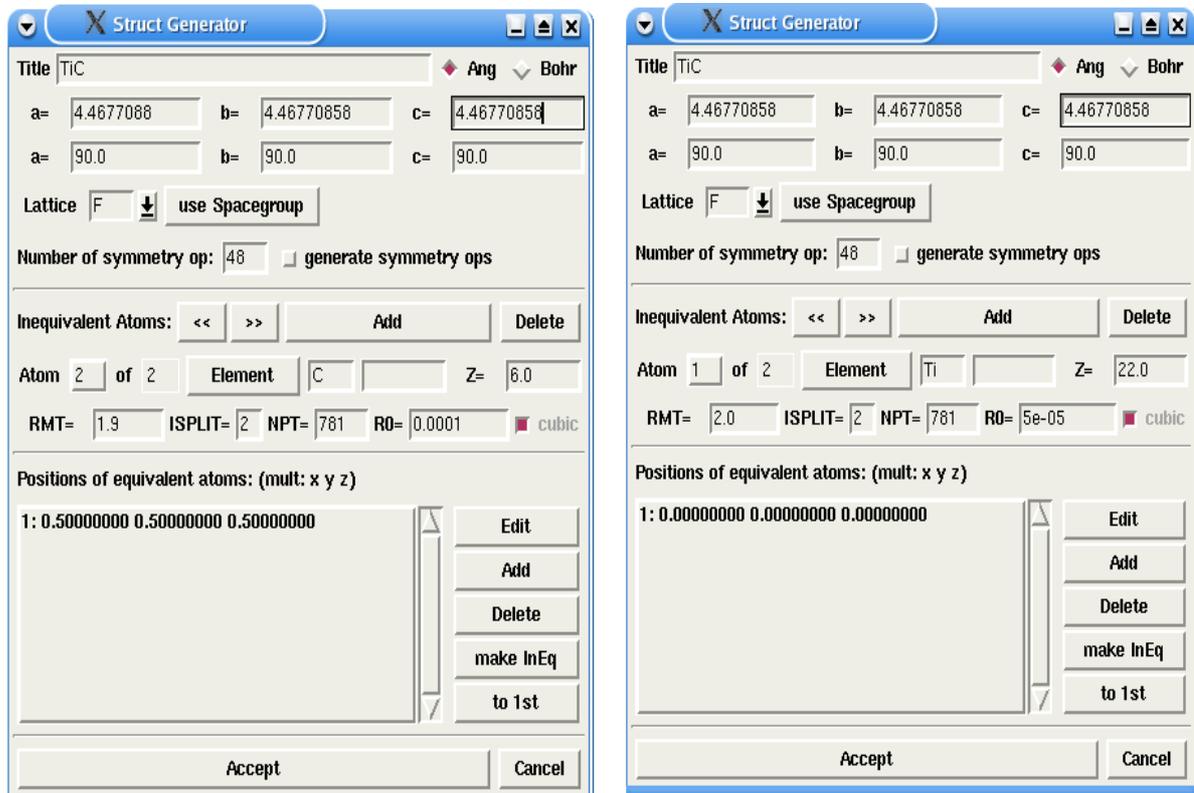


Figure III-5: Le générateur de structure 'Struct-Generator' du WIEN2k de TiC : a) pour le Carbone, b) pour le Titane.

Quand on appuie sur le bouton 'Accept' on produira automatiquement les fichiers *TiC.struct* et *TiC.inst* qui sont respectivement le fichier d'entrée principal pour tous les sous-programmes suivants [Blaha P. et al 2001] et le fichier d'entrée pour le sous-programme LSTART.

III-3-2-1 Optimisation de $R_{MTmin} * K_{max}$ (le paramètre de cut-off) :

On clique sur le menu 'Run Programs', puis sur 'Initialize Calc. (^ I)' (ou par la commande de ligne *init_lapw*) pour obtenir la Figure III-6 ; on choisit l'énergie qui sépare les états de cœur de ceux de valence et qui est égale à $-6,0$ Ry ; le nombre de points K dans la première zone de Brillouin est choisi égal à 100 points et on varie la valeur du produit $R_{MTmin} * K_{max}$ (dans le fichier *TiC.in1*), ce produit étant une quantité sans dimension, où la R_{MTmin} désigne le rayon de la plus petite des sphères atomiques présente dans la maille à étudier et K_{max} représente le module du vecteur d'onde maximum de la base des ondes planes utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomiques.

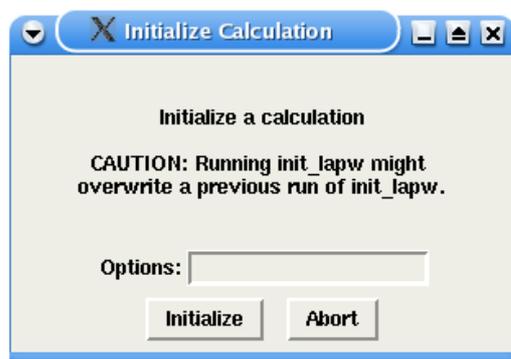


Figure III-6: La fenêtre d'initialisation du WIEN2k.

Pour chaque valeur du produit $R_{MTmin} * K_{max}$, on sélectionne 'Run Programs', puis on clique sur le bouton 'Run Scf Cycle (^R)' (Figure III-7), la précision du calcul sur l'énergie étant de 0,0001 Ry (par défaut). Pour commencer l'exécution du cycle SCF, on clique sur 'Execute'.

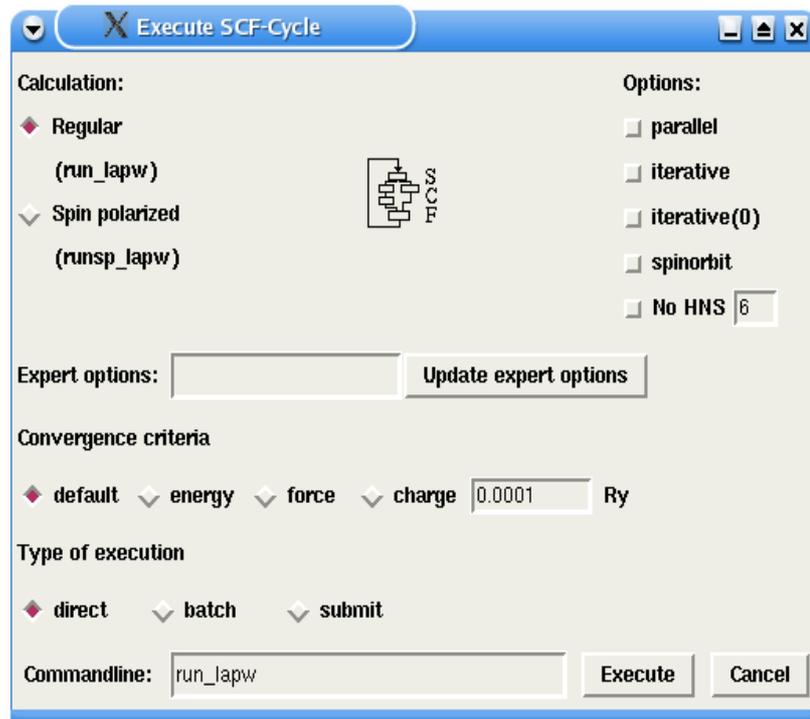


Figure III-7: La fenêtre 'Execute SCF-Cycle' du WIEN2k.

L'énergie totale pour chaque valeur du produit $R_{MTmin} * K_{max}$ est lue à la fin de l'exécution dans le fichier *TiC.scf*.

Le tableau et la figure ci-dessous représentent les résultats des calculs d'optimisation des valeurs du produit $R_{MTmin} * K_{max}$ (paramètre de 'cut-off').

Tableau III-1 : Variation de l'énergie en fonction du produit $R_{MTmin} * K_{max}$.

$R_{MTmin} * K_{max}$	Énergie (Ry)	$R_{MTmin} * K_{max}$	Énergie (Ry)
5	-1783,7688	7,5	-1783,9440
6	-1783,9030	8	-1783,9462
7	-1783,9395	9	-1783,9477

On choisit $R_{MTmin} * K_{max} = 7$ puisque la variation d'énergie n'est plus significative pour des valeurs du produit $R_{MTmin} * K_{max}$ supérieures à 7 (Figure III-8).

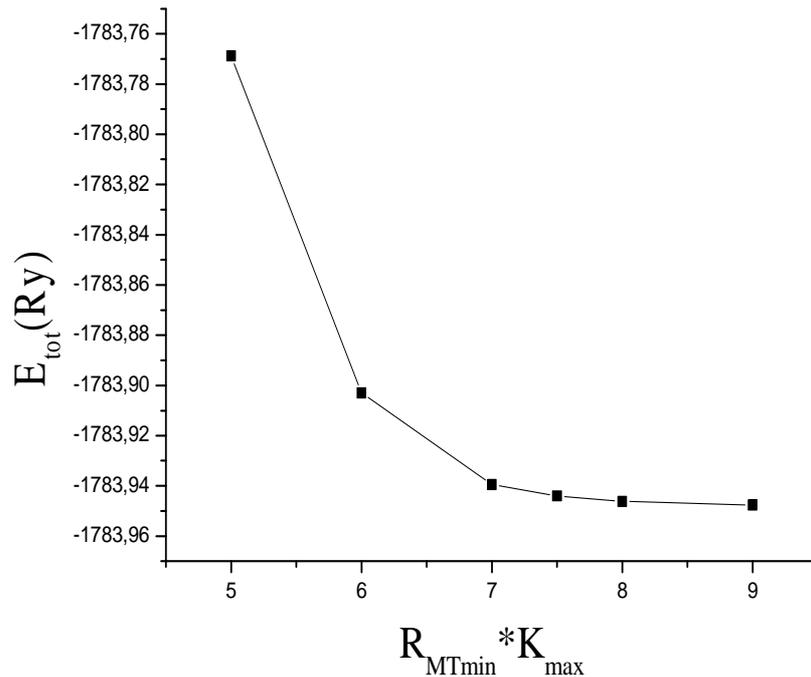


Figure III-8 : La courbe de $E_{tot} (Ry)$ en fonction du produit $R_{MTmin} * K_{max}$.

III-3-2-2 Optimisation du nombre de points K :

Le nombre de points K dans la première zone de Brillouin doit être optimisé pour avoir une bonne précision et minimiser le temps de calcul [Ouahab A. 2006]. Nous varions alors le nombre de points K en gardant la valeur du produit $R_{MTmin} * K_{max}$ fixe dans ce cas et égale à 7. Les détails de calcul sont similaires à ceux effectués pour l'optimisation du paramètre de 'cut-off'. Les résultats sont ordonnés dans le tableau suivant III-2.

Tableau III-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points K.

Nombre de points K	Énergie (Ry)	Nombre de points K	Énergie (Ry)
50	-1783,9241	400	-1783,9482
100	-1783,9395	600	-1783,9484
150	-1783,9455	800	-1783,9488
200	-1783,9455	1000	-1783,9489

Ces résultats sont représentés dans la figure III-9.

Nous constatons que la valeur minimale de l'énergie totale qui correspond à la stabilité la plus grande est convenable pour un nombre de points K égal à 1000. On choisit donc cette valeur.

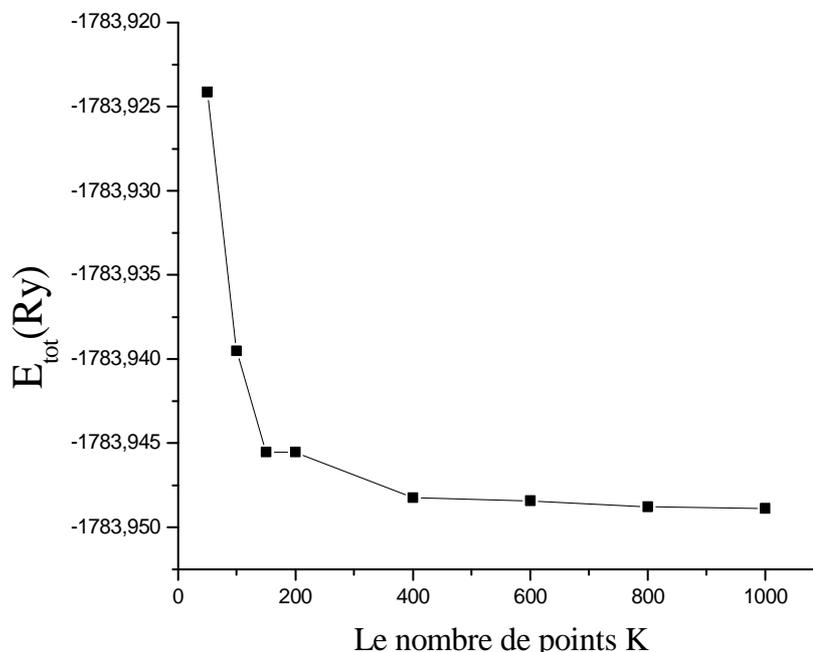


Figure III-9: La courbe de E_{tot} (Ry) en fonction du nombre de points K.

III-3-2-3 Optimisation du volume de la cellule unitaire :

Dans les deux étapes précédentes, nous avons choisi les valeurs des deux paramètres de calcul du code WIEN2k : 7 et 100 pour le 'cut-off' et le nombre de points K respectivement.

Dans cette étape, nous représentons les calculs d'optimisation du paramètre de la maille, où la valeur du nombre de points K et du produit $R_{\text{MTmin}} * K_{\text{max}}$ sont maintenus fixes.

On sélectionne alors le menu '*Run Programs*', puis '*Geometry opt.*', puis '*Optimize Vol. or c/a*' qui fait apparaître la fenêtre sur la Figure III-10. Cette fenêtre contient plusieurs boutons, sur lesquels on clique à tour de rôle :

Puisque le type de maille est cfc on choisit '*Optimize Vol. or c/a*' ; on varie le volume de -10 à +10% de sa valeur initiale avec un pas de 5% ; on enlève le signe de commentaire '#' qui est devant 'xdstart' dans le programme auxiliaire '*optimiz.job*', où le programme auxiliaire optimize (x optimize) permet de trouver le volume d'équilibre ou le rapport (c/a).

Le sous-programme produit, en se basant sur les fichiers *cas.struct* et *cas_initial.struct* déjà existants et grâce au shell-script '*optimize.job*', une série de fichiers de structure qui diffèrent des fichiers originaux par la valeur du paramètre de maille (ou des rapports c/a selon notre choix) ; le shell-script peut être modifié selon les besoins. Un clic sur le dernier bouton ('*Preview Energy curve*') permet d'obtenir une courbe qui sera utilisée pour la détermination théorique de quelques paramètres à l'équilibre (tableau III-3).

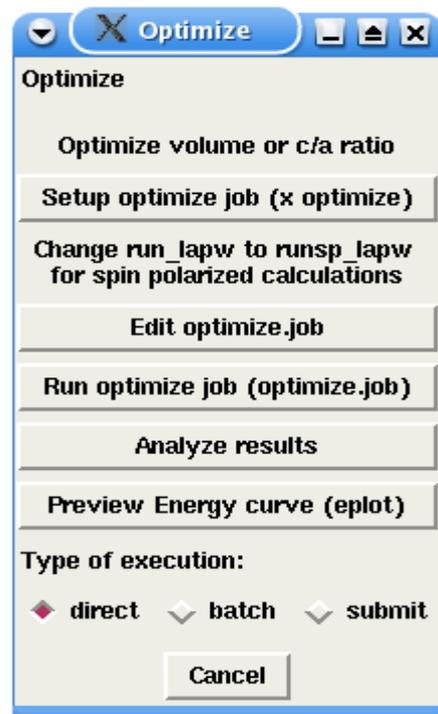


Figure III-10: La fenêtre 'Optimize' du WIEN2k.

La valeur du paramètre de maille à l'équilibre (a_0) et la valeur du module de compressibilité (B) peuvent être évalués au minimum d'énergie totale après avoir ajusté les points énergie totale en fonction du volume à une formule analytique très utilisée appelée 'équation de Murnaghan' :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0} + 1 \right] + C \quad \text{[III- 1]}$$

Celle-ci dépend de plusieurs paramètres :

V_0 : le volume de la cellule.

B_0 : le module de compressibilité.

B'_0 : la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression [Benzair A. et al 2002].

Tableau III-3: Le volume de la maille primitive à l'équilibre V_0 , le module de compressibilité (B), et l'énergie d'équilibre de TiC à partir de données expérimentales et calculées théoriquement.

Volume (bohr ³)	Module de compressibilité (B) (Mbar)	Énergie d'équilibre (Ry)
136,7 ^a	2,5 ^a	
138,1132 ^b	0,0422 ^b	-1783,957067 ^b
138,0270 ^c	0,0413 ^c	-1783,957067 ^c

a) Expérience [Schwarz K. et al 2002].

b) WIEN2k [Blaha P. et al 2001].

c) Nos résultats.

Ces résultats nous permettent d'extraire la valeur de la constante de maille d'équilibre (a) qui est égale à $4,3412 \text{ \AA}$ ($a^3 \text{ (bohr)} = V_0 * 4 \Rightarrow a \text{ (\AA)} = a^{1/3} * 0,529117$). On note qu'elle est égale à la valeur expérimentale ($4,3267 \text{ \AA}$ [Blaha P. et al 2001]) à 0,27% près.

III-3-3 Calcul de quelques propriétés électroniques

Dans cette partie, nous allons faire un calcul 'self-consistent' des propriétés électronique du composé TiC où nous utiliserons les résultats obtenus dans la partie précédente : la constante de maille à l'équilibre, le nombre de points K et la valeur du produit $R_{MTmin} * K_{max}$.

Après la convergence des itérations successives du cycle SCF (comme illustré dans la figure IV-1), nous trouverons l'énergie totale et l'énergie de Fermi (ici égale à 9,98543 eV (0,73391 Ry)) dans le fichier *TiC.scf*. On clique alors sur le menu 'Run Programs', puis sur 'Tasks' pour obtenir la fenêtre sur la figure III-11 qui affiche plusieurs types de propriétés électroniques.

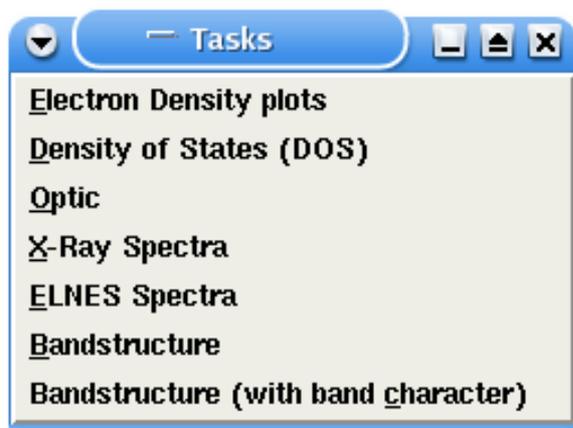


Figure III-11 : La fenêtre 'Tasks' du WIEN2k.

III-3-3-1 Calcul de la densité électronique :

Nous voulons calculer la densité électronique de TiC ; à cet effet, nous sélectionnons '*Electron Density Plots*' à '*Tasks*' dans le menu (Figure III-12), et cliquons sur les boutons l'un après l'autre :

- '*Edit TiC.in2*' : on change la valeur de '*EMIN*' à $-1,0$ dans le fichier *TiC.in2* pour éliminer les états de semi-coeur Ti *3s* et *3p*.
- '*xLapw2*' : on recalcule la densité de valence sans les états *3s 3p*.
- '*Edit TiC.in5*' : on choisit le plan (100) sur lequel on va calculer la densité ; le fichier *TiC.in5* devient alors comme suit :

```
-1 -1 0 4      # origin of plot (x, y, z, denominator)
-1  3 0 4      # x end of plot
 3 -1 0 4      # y end of plot
 3 2 3         # x, y, z number of shells
100 100        # number of x and y points, ratio should be to length ratio
                # similar to x, y length

RHO
ANG VAL NODEBUG
ORTHO
```

- '*xLapw5*' : pour calculer la densité d'électron.
- '*rhoplot*' : après la première visualisation, on choisit un intervalle $z_{min} = 0$ à $z_{max} = 2$ (Figure III-13).
- '*Edit TiC.in2*' : on rend la valeur de '*EMIN*' à -9 .

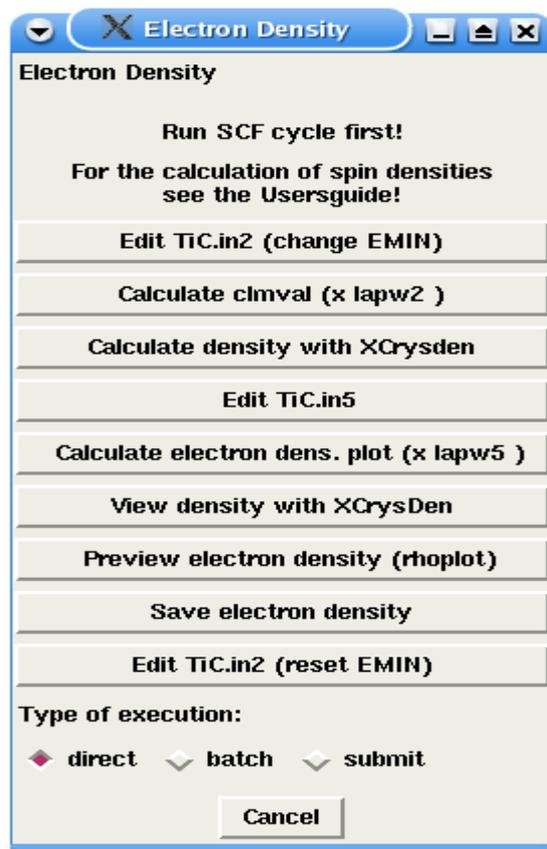


Figure III-12 : La fenêtre 'Electron Density Plots' du WIEN2k.

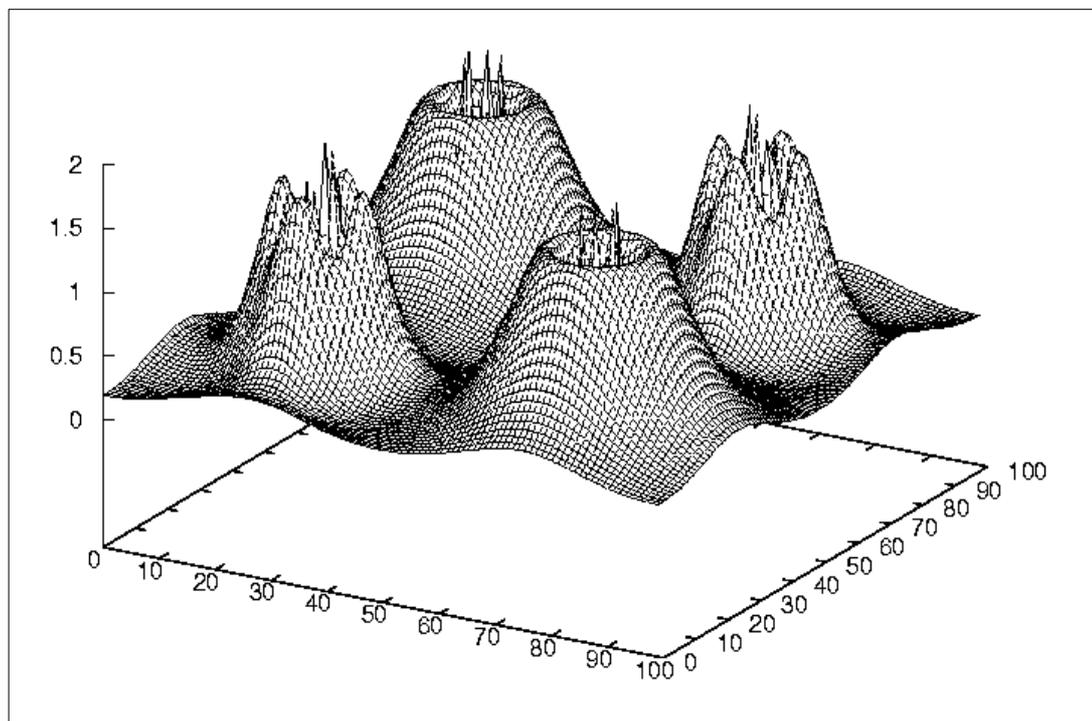


Figure III-13 : Densité électronique du TiC sur le plan (100).

III-3-3-2 Calcul de la densité d'états (DOS) :

La structure cristallographique du carbure de titane (TiC) est du type NaCl. On peut noter que dans la structure du chlorure de sodium, la symétrie permet à trois des cinq orbitales d des atomes métalliques de se recouvrir [Smart L. et Moore E. 1997].

Dans l'ion libre, les cinq orbitales d ont toutes la même énergie. Dans un cristal, ces niveaux sont éclatés ; par exemple, si l'ion occupe un site octaédrique, les niveaux $3d$ sont séparés en un niveau triplement dégénéré t_{2g} (contenant d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) et en un niveau d'énergie plus élevée, doublement dégénéré e_g (avec des contributions de $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2) [Smart L. et Moore E. 1997].

La densité d'états du gaz d'électrons d'un métal joue un rôle essentiel quant à ses propriétés. En particulier, la densité d'états au niveau de Fermi conditionne très souvent le comportement physique des métaux [Gerl M. 1997].

Pour calculer la densité d'états, on sélectionne '*Density of State*' à '*Tasks*' qui est illustré sur la figure ci-dessous (Figure III-14), et on appuie consécutivement sur les boutons :

- '*Calculate partial charges*'.
- '*Edit TiC.int*' : on édite le fichier *TiC.int* comme suit :

```

Title
-0.50  0.00200  1.500 0.003  EMIN, DE, EMAX, Gauss-broadening(>de)
6
NUMBER OF DOS-CASES
0  1  tot      (atom,case=column in struct,description)
1  4  Ti d
1  5  Ti eg
1  6  Ti t2g
2  2  C s
2  3  C p

```

- '*Calculate DOS*'.
- '*Save DOS*'.

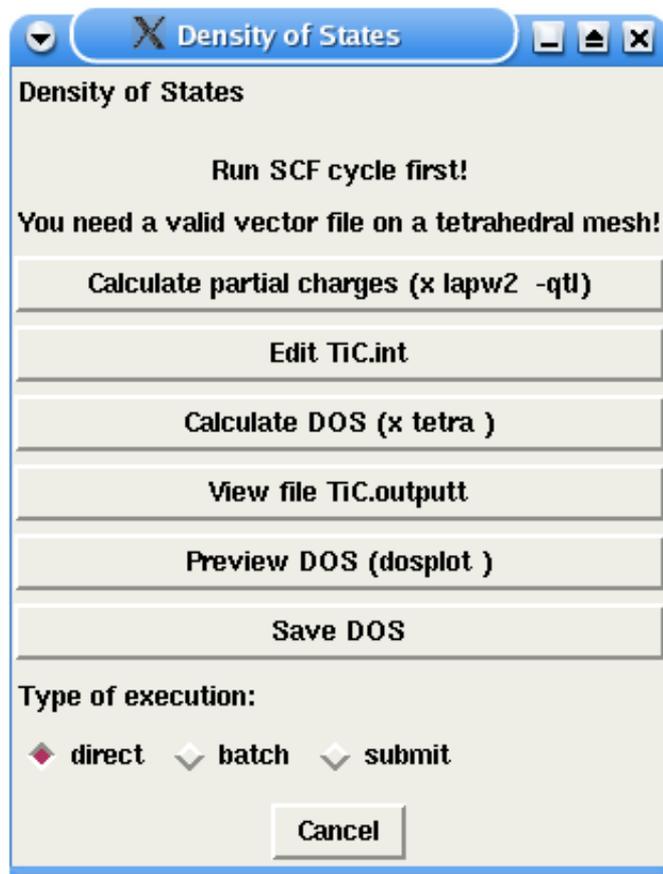


Figure III-14 : La fenêtre ‘Density of States’ du WIEN2k.

Les composantes de la densité d’états obtenues pour l’atome de Ti, l’atome de C et la densité d’états totale du composé TiC sont représentées sur les figures suivantes, où l’unité de la DOS est état/eV. L’énergie égale à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi.

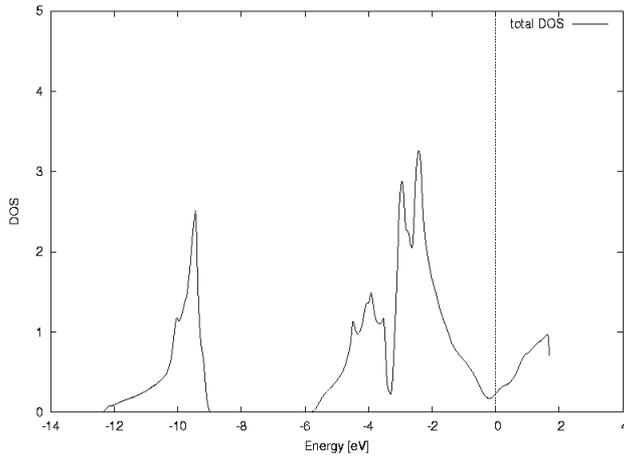


Figure III-15 : La densité totale d'états du composé TiC.

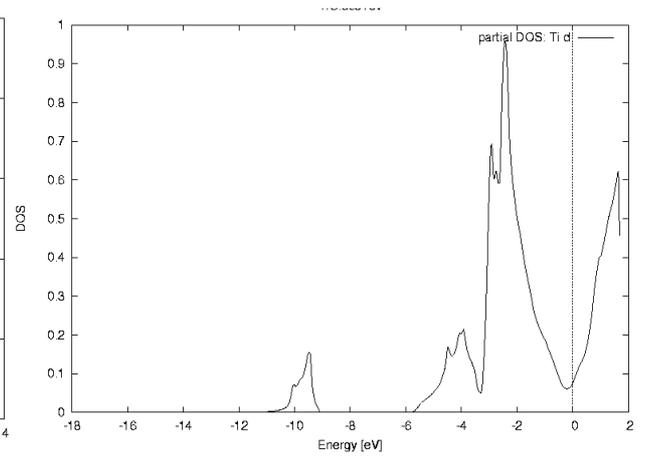


Figure III-16 : Densité partielle de l'état d de l'atome Ti dans le composé TiC.

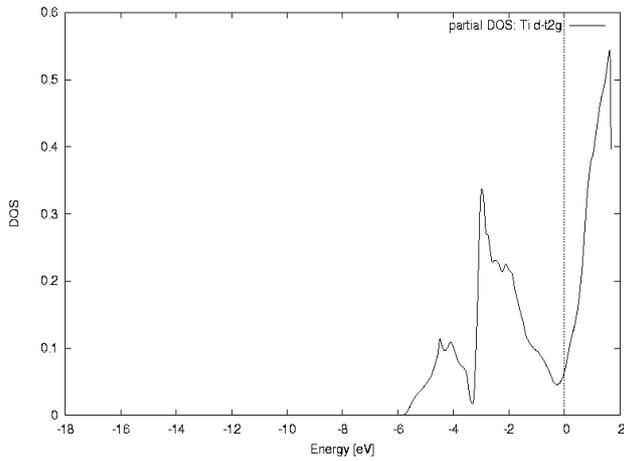


Figure III-17 : Densité partielle de l'état $d-t_{2g}$ de l'atome Ti dans le composé TiC.

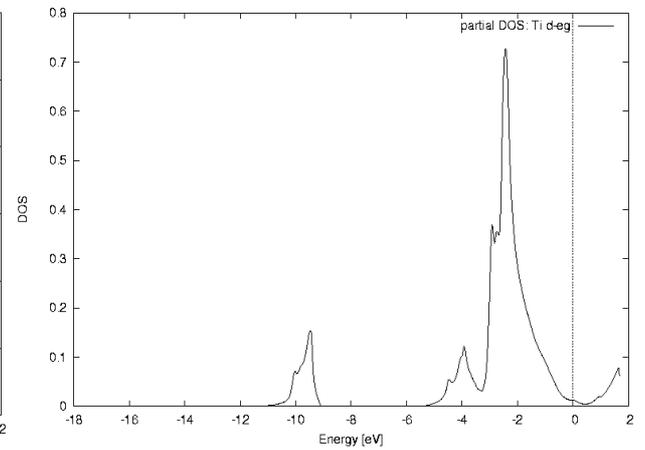


Figure III-18 : Densité partielle de l'état $d-e_g$ de l'atome Ti dans le composé TiC.

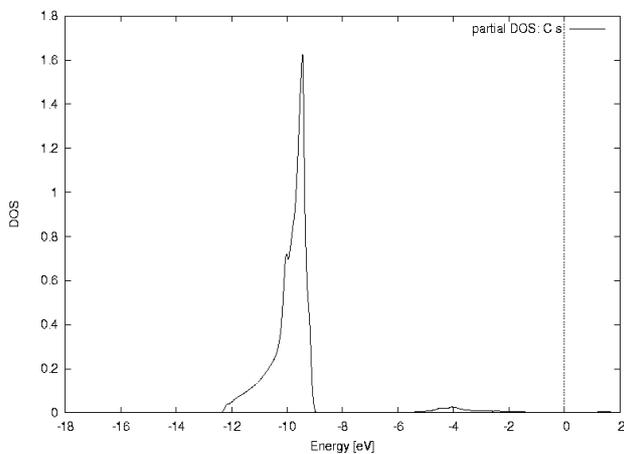


Figure III-19 : Densité partielle de l'état s de l'atome C dans le composé TiC.

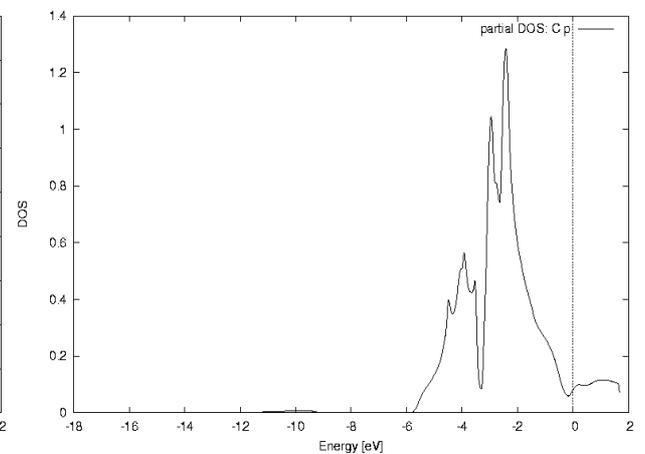


Figure III-20 : Densité partielle de l'état p de l'atome C dans le composé TiC.

III-3-3-3 Calcul de la structure des bandes :

Les solutions générales de l'équation de Schrödinger ont la forme d'ondes de Bloch. Les composantes du vecteur d'onde \vec{K} sont (comme pour les électrons libres) quantifiées (avec les conditions aux limites périodiques : $K_x = (2\pi n_x)/L_x$, $K_y = (2\pi n_y)/L_y$, $K_z = (2\pi n_z)/L_z$ où les entiers n_x , n_y , n_z représentent les nombres quantiques des électrons).

Les solutions analytiques exactes sont impossibles à obtenir. Suivant la nature du cristal, différentes simplifications sont introduites pour obtenir la relation de dispersion $E=f(K)$.

Quelque soit le mode de calcul, la représentation des courbes de dispersion des électrons de valence, $E=f(K)$ suit soit le schéma des zones étendues soit le schéma des zones réduites.

On notera en particulier le fait que, suivant l'amplitude des discontinuités à la limite de la zone de Brillouin, on peut avoir recouvrement ou non recouvrement des bandes d'énergie autorisées [Cazaux J. 1996].

Il faut noter que la structure de bande complète l'image de la structure électronique du composé. Pour calculer cette propriété, on sélectionne d'abord '*Bandstructure*' à '*Tasks*' (Figure III-14), ensuite on clique les boutons dans l'ordre :

- On choisit en quels points de la zone de Brillouin le calcul doit être fait ; il faut donc copier la liste des points K dans le fichier *TiC.in1* à partir du fichier *fcc.klist* qui se trouve dans le répertoire '\$WIENROOT/SRC_templates/', et changer la valeur de 'IUNIT' qui se trouve à la dernière ligne du fichier *TiC.in1* de 4 à 5 [Blaha P. et al 2001].
- On clique sur le deuxième bouton (pour calculer les valeurs propres).
- On clique sur le bouton '*Edit TiC.ins*', et on insère l'énergie de Fermi dans le fichier *TiC.insp* (d'après le fichier *TiC.scf*) comme suit :

```
-13.,8.,2,1.,4 # energy-range, labeling (1-Ry,2-eV),major ticks, minor ticks
10.,15.      # xsize,ysize [cm]
5.,3.       # paper offset of plot
1.0         # character height
0.73391     # E-FERMI (set to 999. to ignore)
1,999      # number of bands for heavier plotting    1,1
0,0,0.4    # jatom,jtype,size of heavier plotting
```

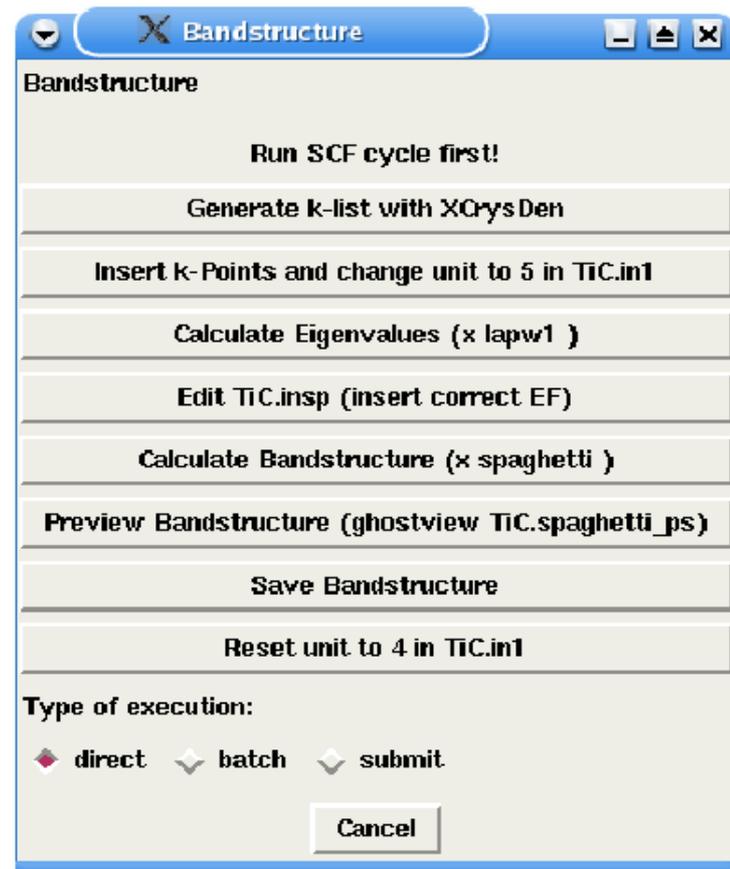


Figure III-21 : La fenêtre 'Bandstructure' du WIEN2k.

- en cliquant le cinquième bouton '*Calculate Bandstructure*', l'ordinateur calcule la structure de bande.
- Finalement par la pression du bouton '*Save Bandstructure*', on enregistre le diagramme de la structure de bande qui en résulte (Figure III-22).

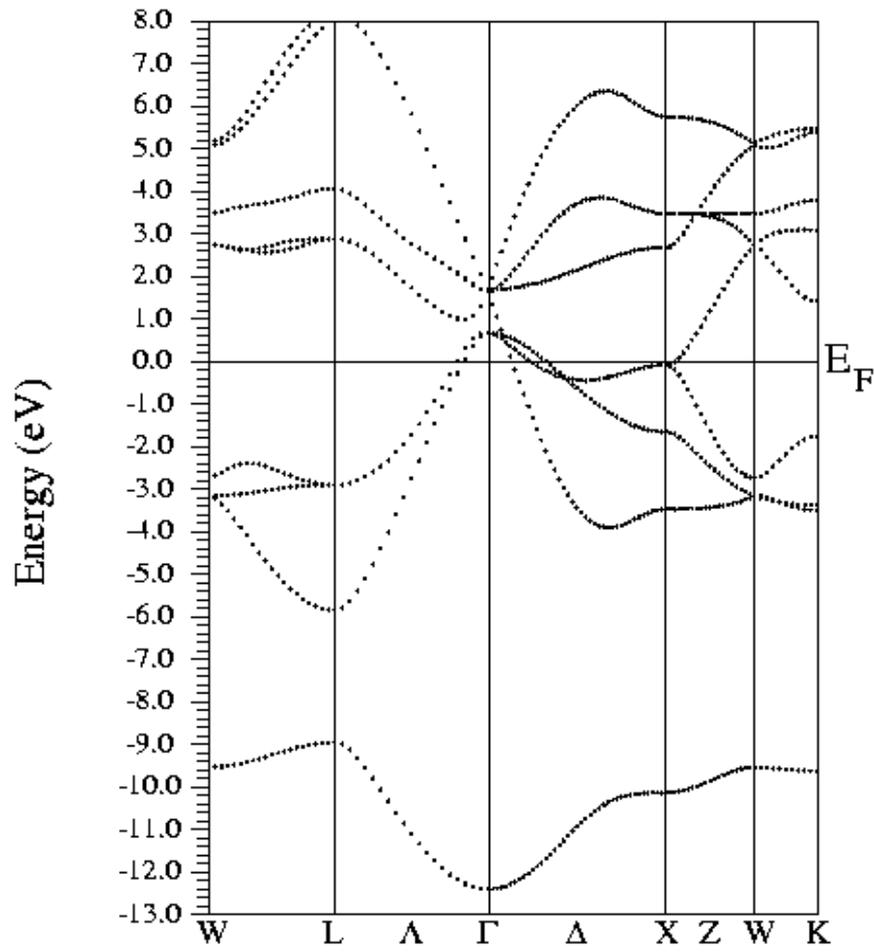


Figure III-22 : La structure de bande de TiC.

III-3-3-4 Calcul de la structure des bandes avec caractère de bande :

Pour faire le calcul de la structure de bande avec un caractère de bande, on procède comme suit :

- On sélectionne '*Bandstructure (With band character)*' à '*Tasks*' (Figure III-23).

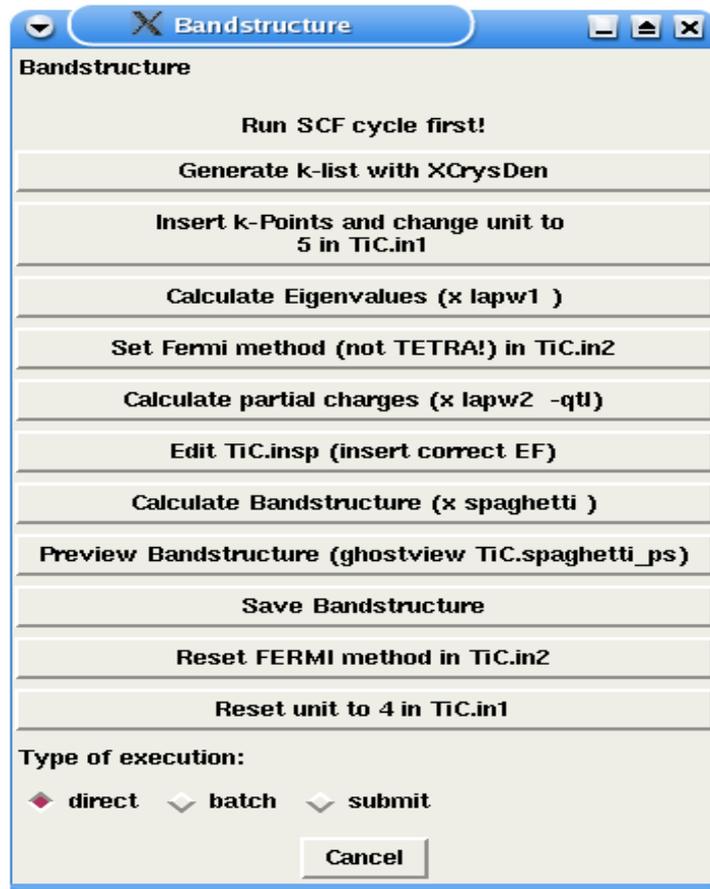


Figure III-23: La fenêtre 'Bandstructure with band character' du WIEN2k.

- On clique consécutivement sur les boutons, et on édite le fichier *TiC.insp* comme suit :

```

-13.,8.,2,1.,4 # energy-range, labeling (1-Ry,2-eV),major ticks, minor ticks
10.,15.      # xsize,y size [cm]
5.,3.       # paper offset of plot
1.0         # character height
0.73391     # E-FERMI (set to 999. to ignore)
1,999      # number of bands for heavier plotting 1,1
1,6,0.2    # jatom,jtype,size of heavier plotting

```

Pour sauvegarder le schéma résultant, on clique sur le bouton 'Save Bandstructure'.
Le diagramme obtenu est montré sur la figure III-22 ci-dessous.

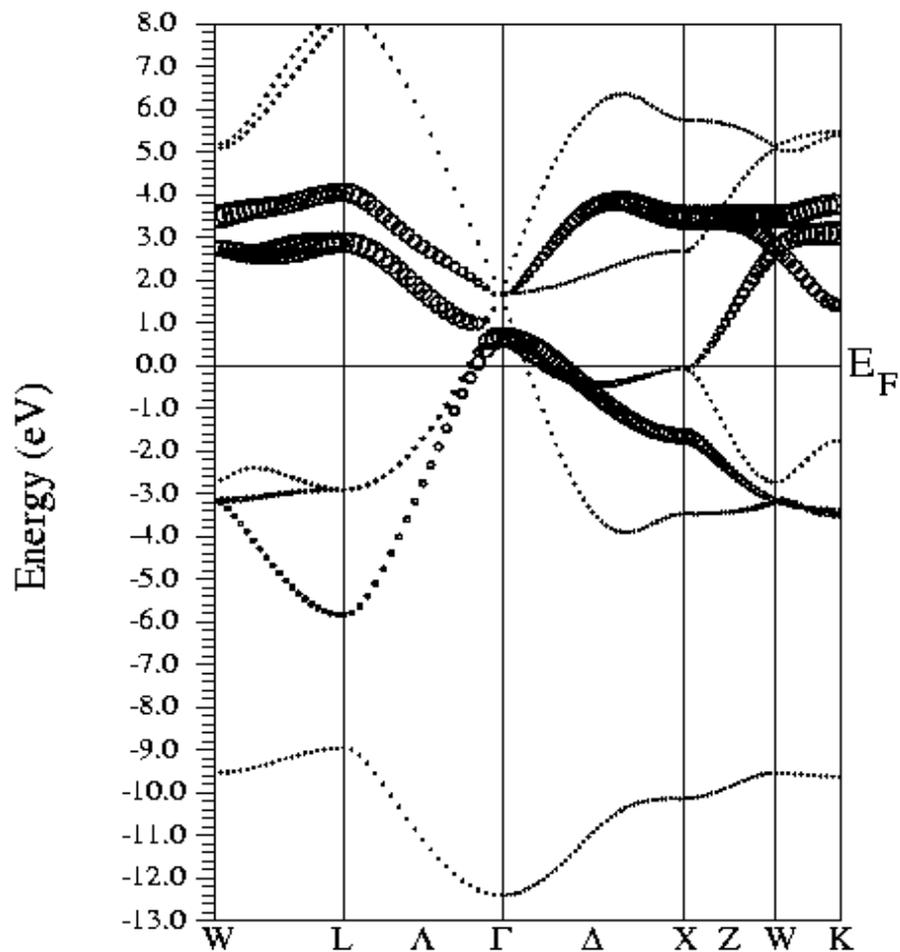


Figure III-24 : La structure de bande de TiC montrant les bandes à caractère t_{2g} de Ti.

III-3-4 Discussion des résultats :

Les résultats de nos calculs sont généralement en accord avec la littérature du sujet.

A partir des fichiers *TiC.scf* et *TiC.dosev*, on trouve la largeur du ‘gap’ direct égale à (0,73391 Ry) 2,9661 eV. Il y a quatre régions dans la figure III-13, qui indiquent les positions des atomes. Les régions à quatre pics à gauche et à droite correspondant aux atomes C indiquent une hybridation de type sp^3 alors que les deux autres régions correspondent aux atomes Ti. Le type d’hybridation entre C et Ti est sp^3d^2 .

Sur les figures III-15 à III-20, on montre la densité d’états totale et ses composantes suivant la valeur du moment angulaire l ($s : l=0$, $p : l=1$, $d : l=2$, $f : l=3$) à l’intérieur des sphères MT (muffin-tin) de Ti et de C.

On peut diviser l’intervalle de l’énergie en trois régions :

- a) La région inférieure de -13 à -9 eV, où la contribution principale est celle provenant de l’état s du carbone, bien que la contribution de l’état $d-e_g$ de l’atome de titane ne soit pas négligeable.
- b) La région de -6 à 0 eV où l’on observe les contributions des états p du carbone et e_g et t_{2g} du titane.
- c) La région énergétique juste au-dessus de E_F (0 à 2 eV) où la contribution de l’état inoccupé t_{2g} du titane est dominante.

Les états de C et de Ti ont une forme semblable, où les électrons $3d$ du Ti réagissent avec les électrons $2p$ du C et les électrons $d-e_g$ avec les électrons s du C.

On remarque sur les figures III-22 et III-24 plusieurs bandes passant à E_F et une densité électronique non nulle au niveau de Fermi (pris égal à 3,11419 Ry) et par conséquent ce composant montrera un comportement métallique.

Chapitre IV

Étude *ab initio* des dihydrures d'Erbium, de Gadolinium, et de Lanthane (ErH_2 , GdH_2 , LaH_2)

IV-1 Les structures de dihydrures d'Erbium, de Gadolinium, et de Lanthane (ErH_2 , GdH_2 , LaH_2)

Les dihydrures ErH_2 , GdH_2 , et LaH_2 ont la structure fluorite de type CaF_2 [Wang Y. et al 1994]. Dans l'état stœchiométrique « pur » ($\beta\text{-RH}_2$), ces dihydrures ont une structure telle que les atomes de terre rare forment un réseau cubique à faces centrées (cfc) où l'hydrogène occupe tous les sites tétraédriques (T) (Figure IV-1).

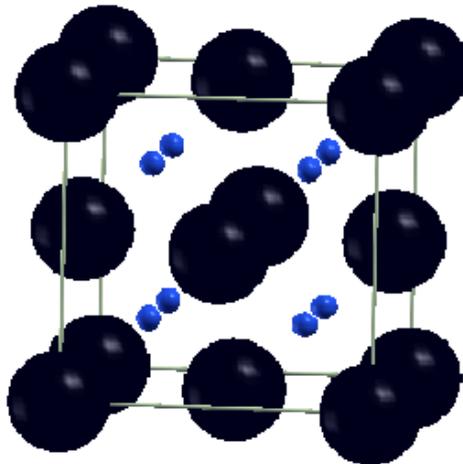


Figure IV-1 : Les trois composés se cristallisent dans la structure fluorite de type CaF_2 : les grandes sphères représentent les atomes de terre rare ($\times 4$) et les petites sphères représentent les atomes d'hydrogène qui occupent les sites tétraédriques ($\times 8$).

IV-2 Détail du calcul

Nous avons exécuté la méthode *ab initio* dans une base linéaire des ondes planes augmentées (*LAPW*) pour le calcul de la structure de bande et de la densité d'état pour les composés ErH₂, GdH₂ et LaH₂. Dans ce travail, notre intérêt sera porté uniquement aux composés stœchiométriques.

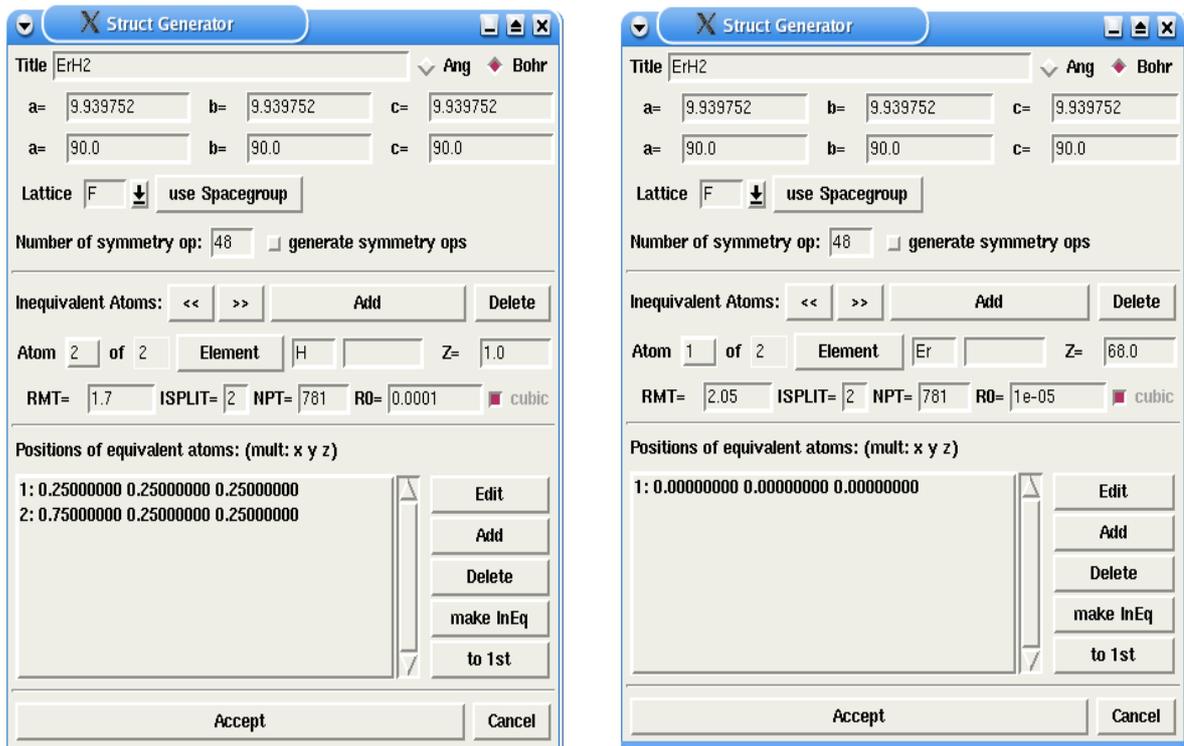
Si un solide ne contient que des éléments légers, des calculs non-relativistes sont bien justifiés, mais dès que les systèmes d'intérêt contiennent des éléments plus lourds, les effets relativistes ne peuvent plus être négligés. Pour un numéro atomique moyen (jusqu'à environ 54) des arrangements relativistes scalaires sont souvent employés; ceux-ci décrivent la contraction ou l'expansion principale des diverses orbitales mais omettent la séparation de spin-orbite. Ce dernier peut être inclus dans un traitement variationnel de deuxième type. Pour les éléments très lourds, il peut être nécessaire de résoudre l'équation de Dirac qui a toutes ces limites incluses [Schwarz K. et al 2002]. Ceci se ramène à employer l'approximation de gradient généralisée (*GGA*) de 'Perdew-Burke-Ernzerhof 96' [Perdew J. P. et al 1996] comprenant des effets relativistes; celle-ci fournit une description précise pour beaucoup matériaux, mais échoue dans quelques situations. Un exemple est donné lorsque les effets de corrélation deviennent importants, comme c'est le cas dans les terres rares (les lanthanides) [Jalali Asadabadi S. et al 2002].

On utilise habituellement la configuration électronique de $4f^{d^1} 5d^l 6s^2$ pour l'erbium (Er), $4f^7 5d^l 6s^2$ pour le gadolinium (Gd), et $4f^0 5d^l 6s^2$ pour le lanthane (La), pour obtenir la densité de charge atomique cohérente. La cellule unitaire cristallographique pour ces composants est représentée sur la figure V-1, les paramètres de maille initiaux dans ErH₂, GdH₂, et LaH₂ étant de 5,282 Å, 5,3022 Å, et 5,6698 Å respectivement.

On choisit la valeur du rayon muffin-tin R_{MT} de l'atome d'hydrogène égal à 1,7 Bohr dans ErH₂, 1,8 Bohr dans GdH₂ et 1,83 Bohr dans LaH₂, et celles des atomes Er, Gd et La égales à 2,05 Bohr, 2,25 Bohr et 2,5 Bohr respectivement, comme le montre la Figure V-2. L'énergie de séparation est prise égale à -8,0 Ry pour ErH₂ et GdH₂ et à -6,0 Ry pour LaH₂.

À la fin de l'étape de l'initialisation on choisi la réponse 'non' à la méthode spin non polarisé, puisque on vent calculer les propriétés électroniques des dihydrures de terre rare sans magnétisme.

Le procédé itératif est répété jusqu' à ce que l'erreur sur l'énergie totale calculée soit inférieure à 0,0001 Ry. Les étapes de calcul sont illustrées dans le chapitre III.



a)

b)

Figure IV-2 : La fenêtre « StructGenerator » permettant de générer la structure dans le code WIEN2k d' ErH_2 : a) pour l'hydrogène, b) pour l'erbium.

IV-2-1 Optimisation des paramètres du calcul (le paramètre de cut-off et nombre de point K dans la zone de Brillouin) pour les structures volumiques

Les paramètres du code doivent être optimisés pour avoir une structure stable du matériau.

IV-2-1-1 Optimisation de $R_{MTmin} * K_{max}$ (paramètre de 'cut-off') :

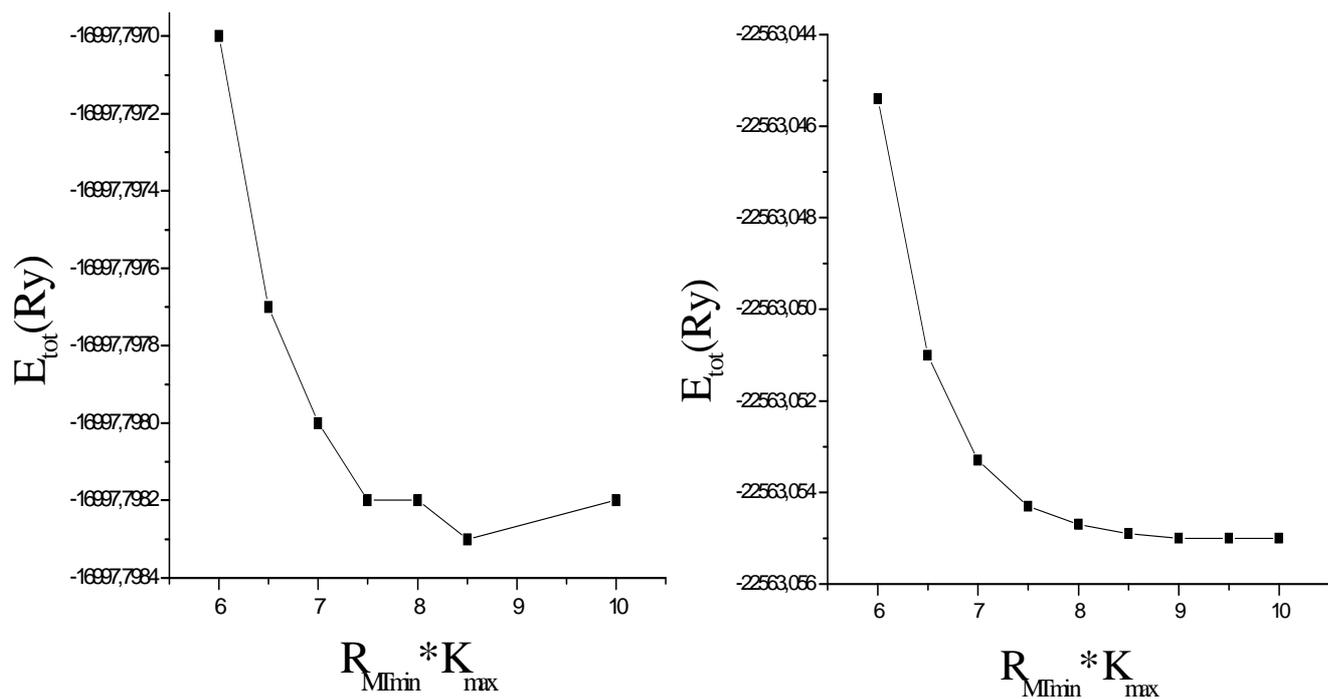
Dans une première étape, nous varions la valeur du produit $R_{MTmin} * K_{max}$ en prenant le nombre de points K est égale à 200 points.

Les résultats sont donnés dans le tableau IV-1 et illustrés dans la Figure IV-3.

Tableau IV-1: Variation de l'énergie en fonction du produit $R_{MTmin} * K_{max}$.

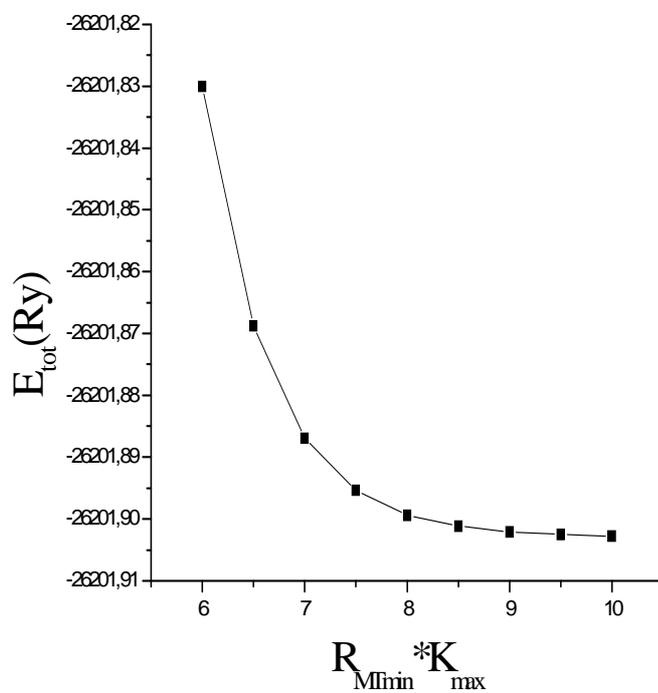
$R_{MTmin} * K_{max}$	Energie (Ry)		
	LaH ₂	GdH ₂	ErH ₂
6,00	-16997,7970	-22563,0454	-26201,8309
6,50	-16997,7977	-22563,0510	-26201,8687
7,00	-16997,7980	-22563,0533	-26201,8870
7,50	-16997,7982	-22563,0543	-26201,8953
8,00	-16997,7982	-22563,0547	-26201,8994
8,50	-16997,7983	-22563,0549	-26201,9011
9,00	No converge pas	-22563,0550	-26201,9021
9,50	No converge pas	-22563,0550	-26201,9025
10	-16997,7982	-22563,0550	-26201,9027

Nous trouvons la valeur optimale du produit $R_{MTmin} * K_{max}$ égale à environ 7,5 pour LaH₂, et égale à environ 9 pour ErH₂ et GdH₂.



a) LaH_2

b) GdH_2



c) ErH_2

Figure IV-3 : Les courbes d'optimisation le paramètre de 'cut-off' E_{tot} (Ry) en fonction du produit $R_{MTmin} * K_{max}$ pour les trois composés.

IV-2-1-2 Optimisation du nombre de points K:

Dans la deuxième étape, en fixant le paramètre de 'cut-off' à sa valeur optimale, nous varions le nombre de points K. Les résultats sont illustrés dans la Figure IV-4 et donnés dans le tableau IV-2.

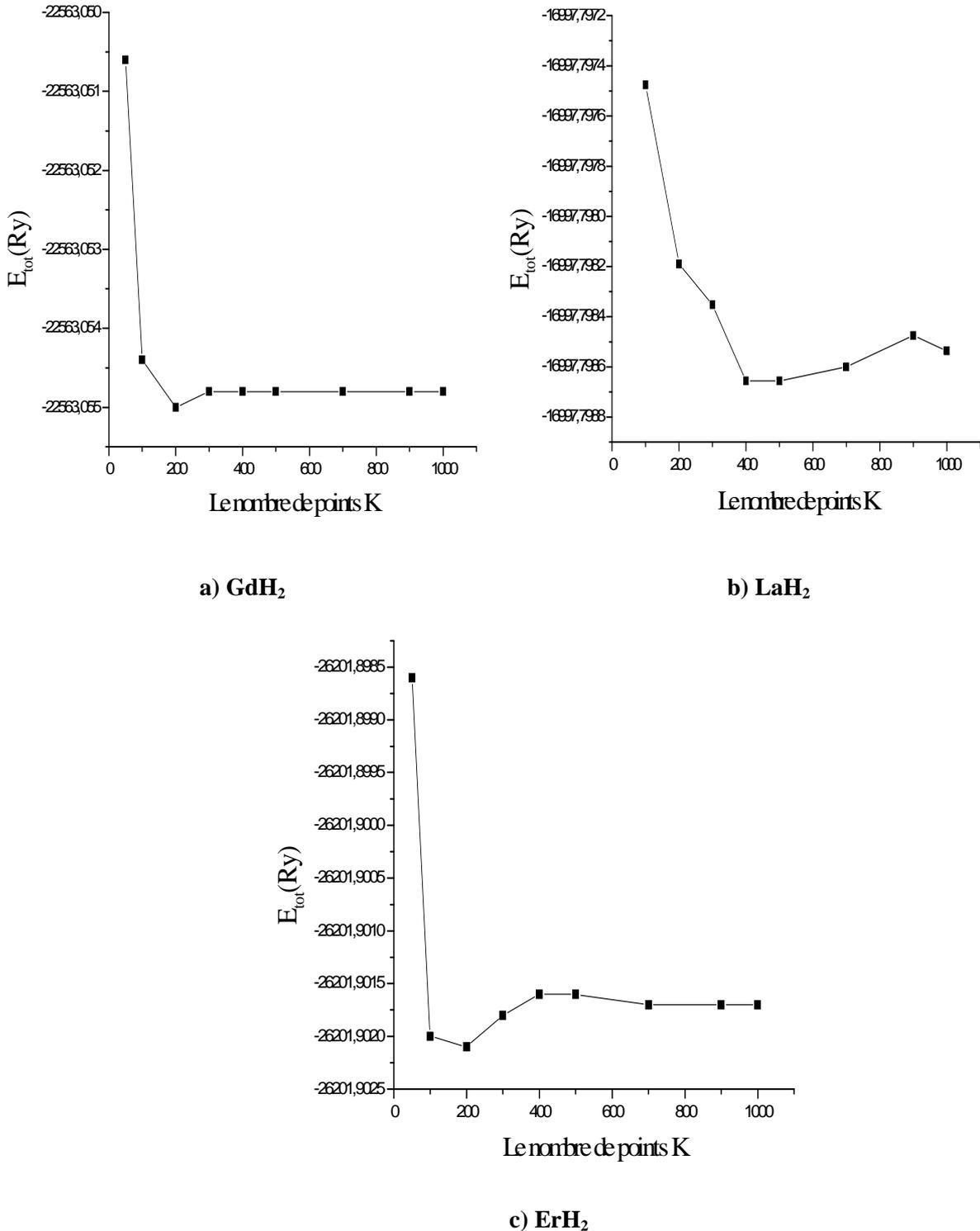


Figure IV-4 : Les courbes de E_{tot} (Ry) en fonction du nombre de points K.

Tableau IV-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points K.

Nombre de points K	Energie (Ry)		
	LaH ₂	GdH ₂	ErH ₂
50	-16997,7988	-22563,0506	-26201,8986
100	-16997,7977	-22563,0544	-26201,9020
200	-16997,7982	-22563,0550	-26201,9021
300	-16997,7984	-22563,0548	-26201,9018
400	-16997,7987	-22563,0548	-26201,9016
500	-16997,7987	-22563,0548	-26201,9016
700	-16997,7986	-22563,0548	-26201,9017
900	-16997,7985	-22563,0548	-26201,9017
1000	-16997,7986	-22563,0548	-26201,9017

Nous choisissons donc un nombre de points K raisonnable égal à 400 points.

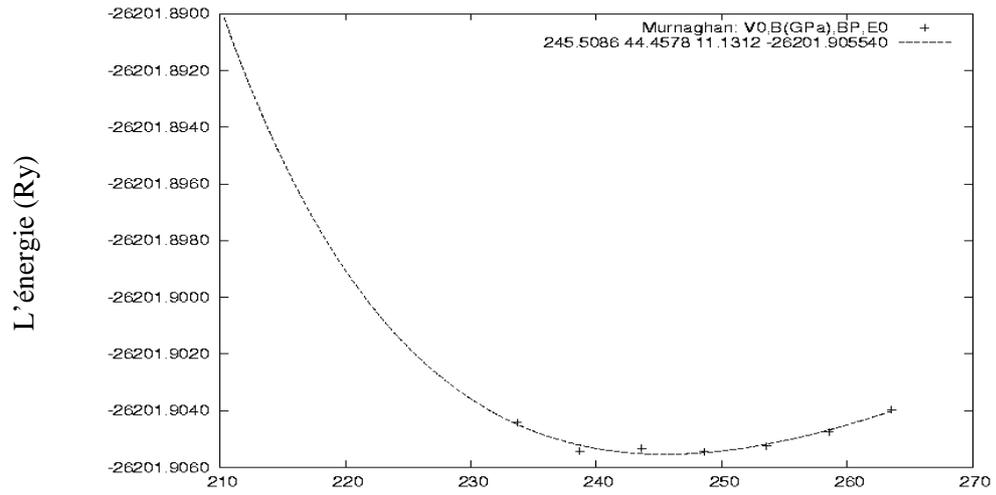
IV-2-1-3 Optimisation du volume de la cellule unitaire:

Le nombre de points K étant fixé à 400 pour tous les composants, la valeur du produit $R_{MTmin} * K_{max}$ (c'est-à-dire le paramètre de 'cut-off') égale à 7,5 pour LaH₂, et à 9,0 pour ErH₂ et GdH₂.

On varie le volume de -6 à 6 % de sa valeur expérimentale pour ErH₂, et de -8 à 8% pour LaH₂ et de -12 à 12% pour le composé GdH₂, avec un pas de 2 %, et où l'on a ajouté la valeur correspondant à 12% et 30% pour LaH₂ et GdH₂ respectivement pour un meilleure précision.

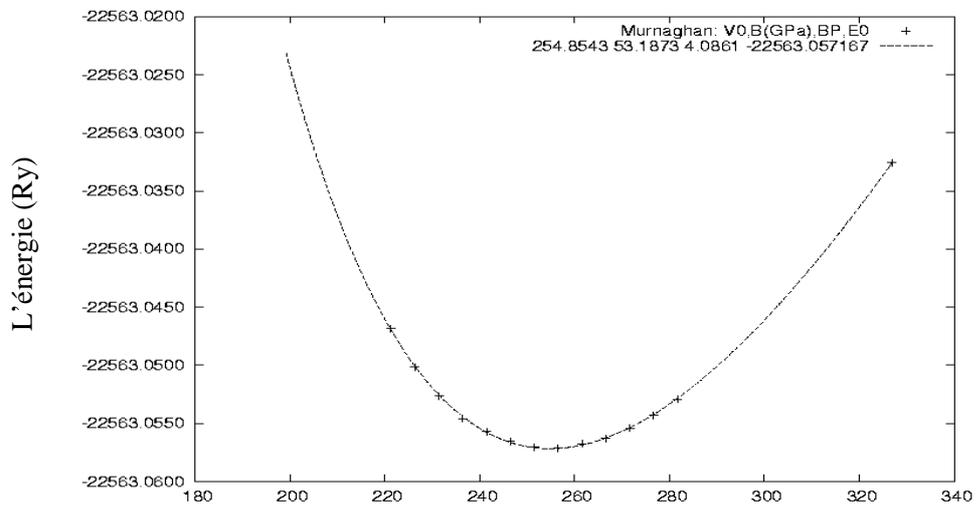
On procède alors en minimisant l'énergie totale à E_0 , en déterminant le paramètre de maille a_0 à partir du volume d'équilibre et en calculant également le module de compressibilité (B) (bulk modulus) pour chaque matériel. Toutes ces quantités calculées s'avèrent être en accord avec données expérimentales.

L'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire de chacun des trois composés est présentée sur la Figure IV-5. À partir de ces courbes de points calculés, on peut déterminer a_0 et E_0 en ajustant ces points à une fonction donnée par l'équation d'état de Murnaghan (tableaux IV-3, IV-4 et IV-5).



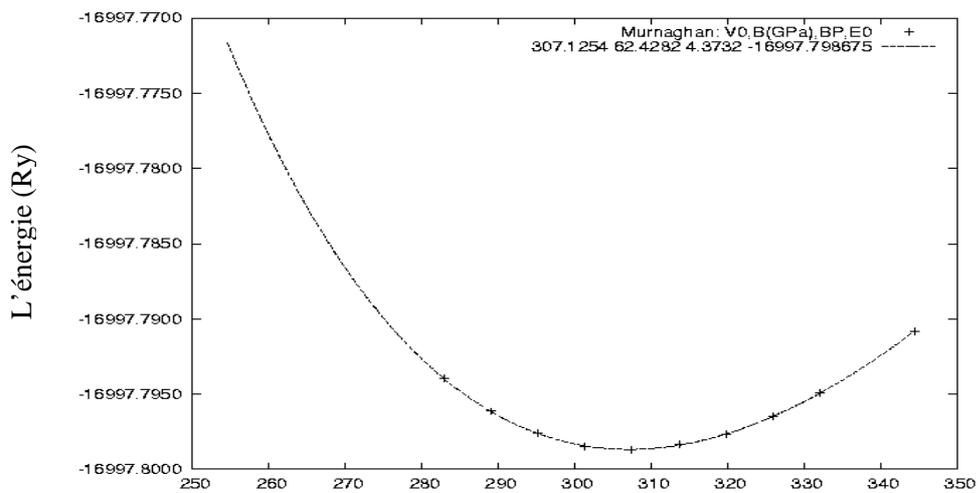
Volume (Bohr^3)

a) ErH_2



Volume (Bohr^3)

b) GdH_2



Volume (Bohr^3)

c) LaH_2

Figure IV-5: Les courbes de l'énergie totale (Ry) des trois composés en fonction du volume (Bohr^3).

Tableau IV-3 : Constante a_0 de la maille primitive et module de compressibilité B de ErH₂ à partir des données expérimentales et calculées théoriquement.

Constant de maille d'équilibre (Å)	Module de compressibilité (Mbar)
5,1290 ^a	
5,2599 ^b	0,0445 ^b

a) Expérience à 298 K [Vajda P., 1995].

b) Nos résultats.

Tableau IV-4 : Constante a_0 de la maille primitive et module de compressibilité B de GdH₂ à partir des données expérimentales et calculées théoriquement.

Constant de maille d'équilibre (Å)	Module de compressibilité (Mbar)
5,3022 ^a	
5,3258 ^b	0,5319 ^b

a) Expérience à 298 K [Vajda P. 1995].

b) Nos résultats.

Tableau V-5 : Constante a_0 de la maille primitive et module de compressibilité B de LaH₂ à partir des données expérimentales et calculées théoriquement.

Constant de maille d'équilibre (Å)	Module de compressibilité (Mbar)
5,6698 ^a	
5,6675 ^b	0,0624 ^b
5,6683 ^c	
5,6649 ^d	

a) Expérience à 298 K [Vajda P. 1995].

b) Nos résultats.

c) APW nonrelativistic [Gupta M. 1980].

d) Méthode semi-relativiste Korringa-Kohn-Rostoker [Misemer D. K. et al 1982].

Nous constatons en comparant les valeurs du paramètre de maille calculées aux valeurs expérimentales qu'il y a un bon accord. Dans notre calcul la constante de maille est de 5,2599 Å pour le composé ErH₂, alors que dans l'expérience elle est de 5,1290 Å, donnant une différence relative de 2,55% (tableau IV-3).

Pour le composé GdH₂, notre résultat est de 5,3258 Å, alors que l'expérience donne 5,3022 Å, la différence relative étant de 0,45% (tableau IV-4).

Dans le composé LaH₂, la constante de maille calculée est de 5,6675 Å, celle donnée expérimentalement est de 5,6698 Å; nous notons donc une différence relative de 0,04% (tableau IV-5).

IV-3 Résultats et discussion

Les détails du calcul des densités d'états et des structures de bande sont similaires à ceux effectués pour le TiC (chapitre III).

La densité totale d'états et la structure des bandes d'énergie calculées dans les trois composés sont présentées sur les figures IV-6-a à IV-6-f. L'unité de densité d'états est le nombre d'état de cellule unitaire de deux spins par électron-volt et celle de l'énergie est l'électron-volt; les bandes d'énergie sont déterminées le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin cfc. Le niveau d'énergie à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi.

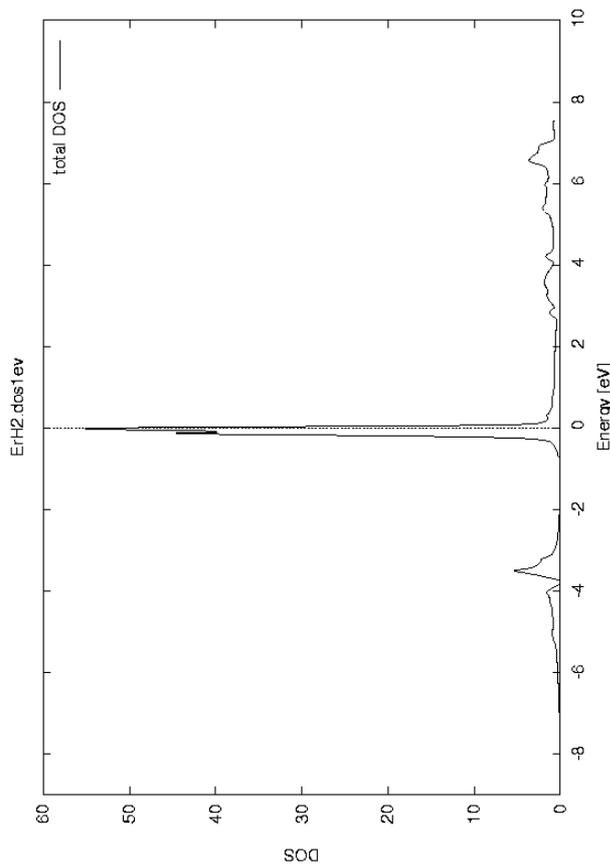


Figure IV-6-a : La densité totale d'état du composé ErH_2 .

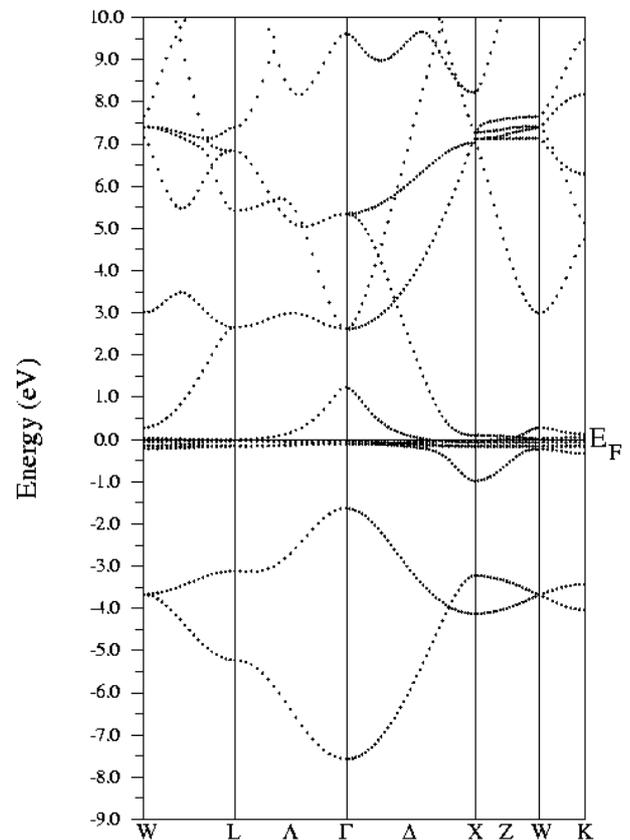


Figure IV-6-b : La structure de bande du composé ErH_2 .

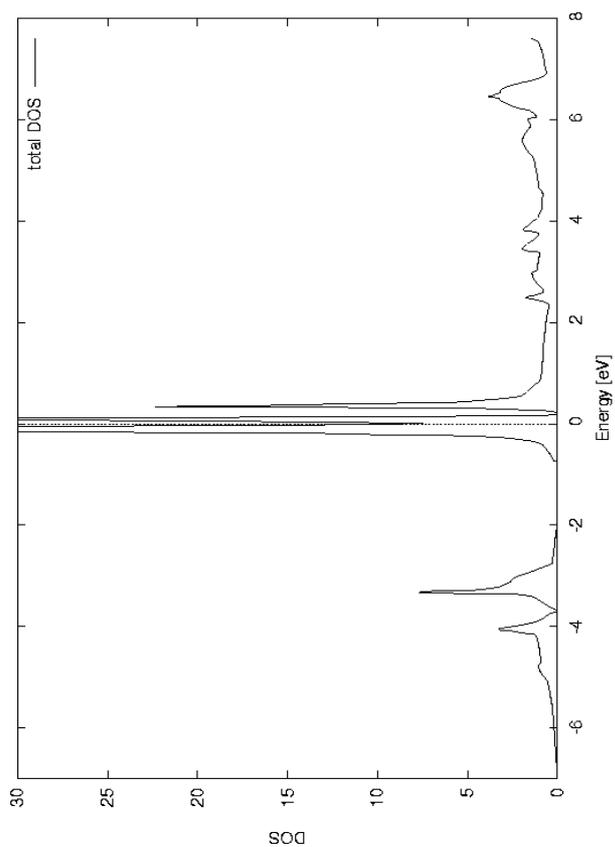


Figure IV-6-c : La densité totale d'état de GdH_2 du composé GdH_2

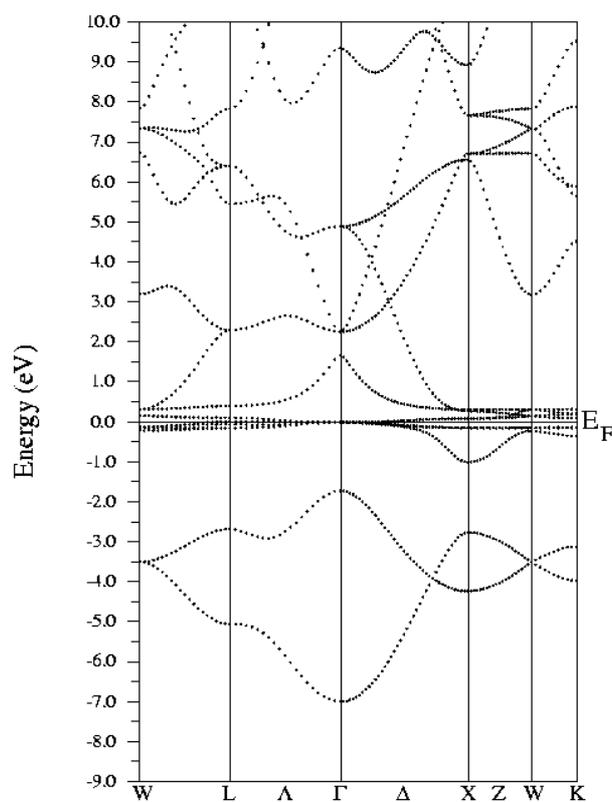


Figure IV-6-d : La structure de bande du composé GdH_2 .

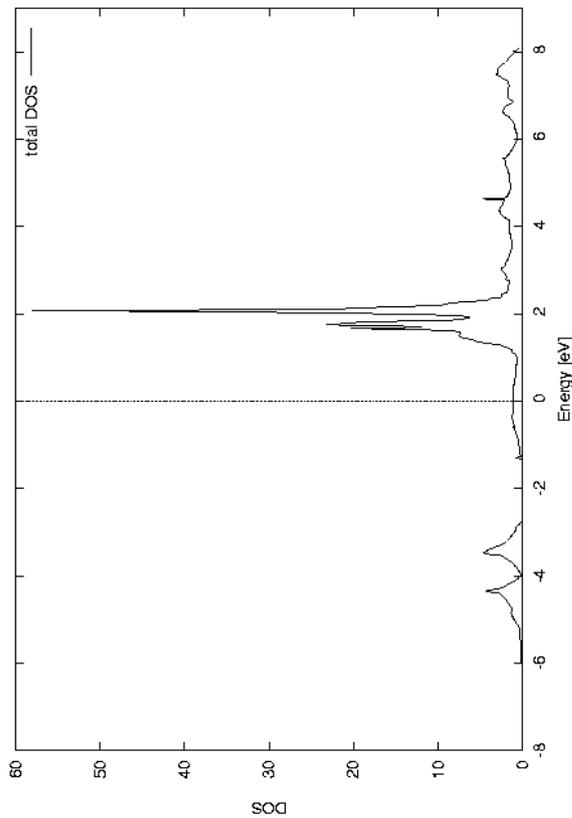


Figure IV-6-e : La densité totale d'état du composé LaH_2 .

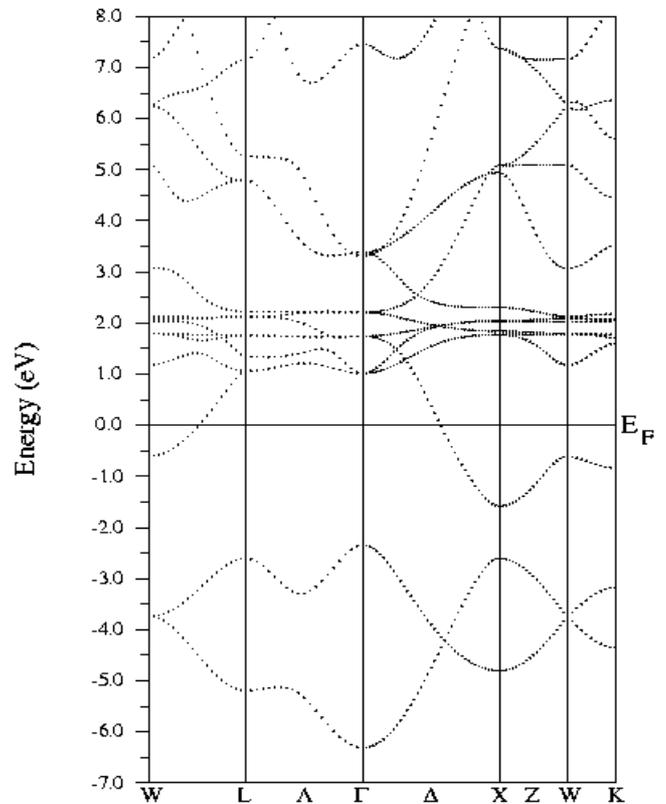


Figure IV-6-f : La structure de bande du composé LaH_2 .

On remarque que les états inoccupés $4f$ du lanthane sont localisés dans la région de la bande de conduction autour de 2 eV au-dessus de E_F . De plus, la majorité des électrons des orbitales f des composés ErH_2 et GdH_2 se trouvent à l'énergie de Fermi ; ceci n'est pas acceptable du point de vue de la distribution électronique.

Afin d'éliminer ce problème, des techniques de calcul utilisant la *DFT* qui surpassent les approximations *LDA/GGA* d'un certain degré ont amélioré le traitement de la corrélation : il s'agit de la *LDA+U*, la correction de l'interaction individuelle (single interaction correction (SIC)), le traitement du 'cœur (= noyau + électrons du cœur) ouvert', etc. [Jalali Asadabadi S. et al 2002].

Nous n'avons pas employé *LDA+U* ou *LDA+SIC*; nous avons utilisé à la place la correction dite 'de cœur ouvert' (open core) des électrons $4(5)f$ qui est moins compliquée et

moins coûteuse en temps de calcul. Dans un calcul 'de cœur ouvert', certains électrons f sont enlevés du bas des bandes de valence et sont traités en tant qu'électrons de cœur [Jalali Asadabadi S. et al 2002] ; ce traitement est équivalent à l'approximation de la densité locale + U ($LDA+U$) dans le cas où le potentiel U tendrait vers l'infini pour les électrons f [Vajeeston P. et al 2003]. Cependant, on peut s'attendre à l'existence de moments magnétiques finis sur les électrons $4f$ localisés. Cet aspect magnétique n'a pas été considéré dans nos calculs.

On applique le traitement 'de cœur ouvert' sur les composés ErH_2 et GdH_2 , où on change les fichiers *cas.inc*, *cas.in1* et *cas.in2* respectifs comme suit :

- 1) On change les nombres d'orbitales (c'est à dire le nombre de lignes) à 16 pour Er et Gd (16 sera maintenant le nombre d'orbitales dans le cœur alors qu'il était de 14), et on ajoute un décalage de 1,1 Ry pour ErH_2 et de 0,8 Ry pour GdH_2 , dans les fichiers *cas.inc* respectifs.
- 2) On donne le paramètre d'énergie pour les électrons f qui est égal à $-1,4$ Ry pour Er et $-1,1$ Ry pour Gd dans le fichier *cas.in1* afin que le sous-programme LAPW1 ne cherche pas l'énergie des électrons $4f$.
- 3) On enlève 11 et 7 électrons de ErH_2 et de GdH_2 respectivement dans les fichiers *cas.in2* (13 sera maintenant le nombre d'électrons de valence dans ces dihydrures alors qu'il était de 24 et de 20 respectivement).

On réitère le calcul ensuite jusqu'à la convergence [Blaha P. et al 2001]. Quand le calcul a convergé, on peut établir les valeurs de l'énergie de Fermi et du 'gap' des trois composés à partir des fichiers *cas.scf* et *cas.dosev* (tableau IV-6) (Nous définissons le 'gap' ici comme la différence d'énergie entre le minimum des bandes d du métal et le maximum des bandes s anti-liantes de l'hydrogène).

Tableau IV-6 : L'énergie de Fermi et le 'gap' des trois composés.

	ErH ₂	GdH ₂	LaH ₂
Énergie de Fermi (eV)	7,4682 ^a	7,0981 ^a	7,1730 ^a
	6,8043 ^b		7,6192 ^c
	6,7893 ^d		5,4151 ^e
Énergie du 'gap' (eV)	0,7075 ^a	0,8708 ^a	1,0613 ^a
	0,6803 ^d		0,9524 ^c
			0,73 ^f
			1,6055 ^e

a) Nos résultats.

b) [Switendick A. G. 1971].

c) Korring-Kohn-Rostoker Semirelativiste [Misemer D. K. et al 1982].

d) [Gupta M. 1978].

e) APW non-relativiste [Gupta M. 1980].

f) [Koitzsch C. et al 2004].

La structure de bande et la densité d'état totale calculée en utilisant le traitement 'à cœur ouvert' des composés ErH₂ et GdH₂ sont montrées dans les figures IV-7-a à IV-7-d. L'unité de densité d'état est en état de cellule unitaire de deux spin/eV et celle de l'énergie est l'électron-volt. L'énergie égale à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi.

On remarque que la seule différence avec les calculs précédents est la montée du pic aigu dû aux électrons *4f* au-dessus de l'énergie de Fermi.

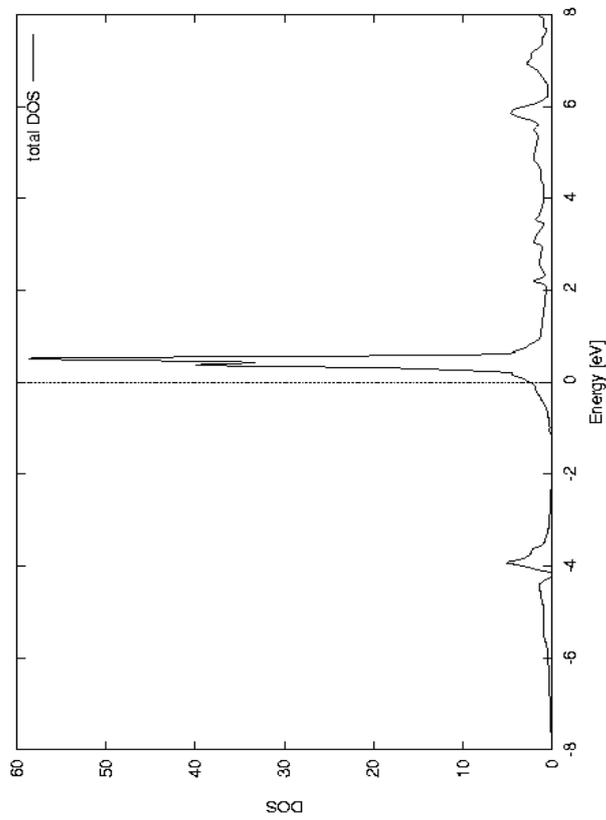


Figure IV-7-a : La densité totale d'état du composé ErH_2 .

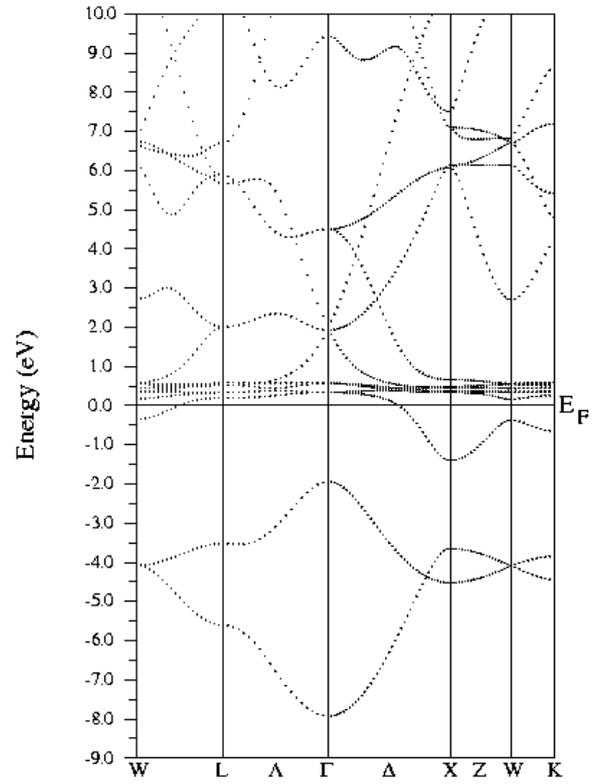


Figure IV-7-b : La structure de bande du composé ErH_2 .

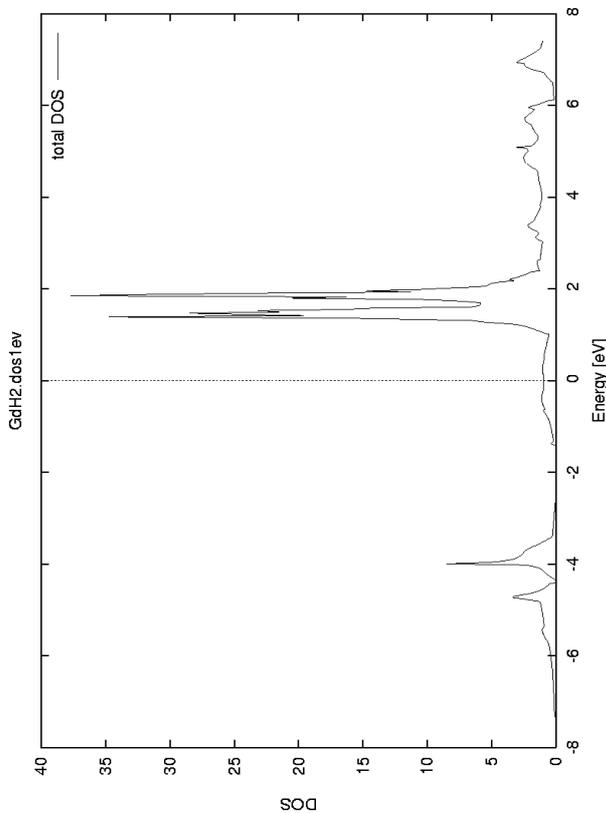


Figure IV-7-c : La densité totale d'état du composé GdH_2 .

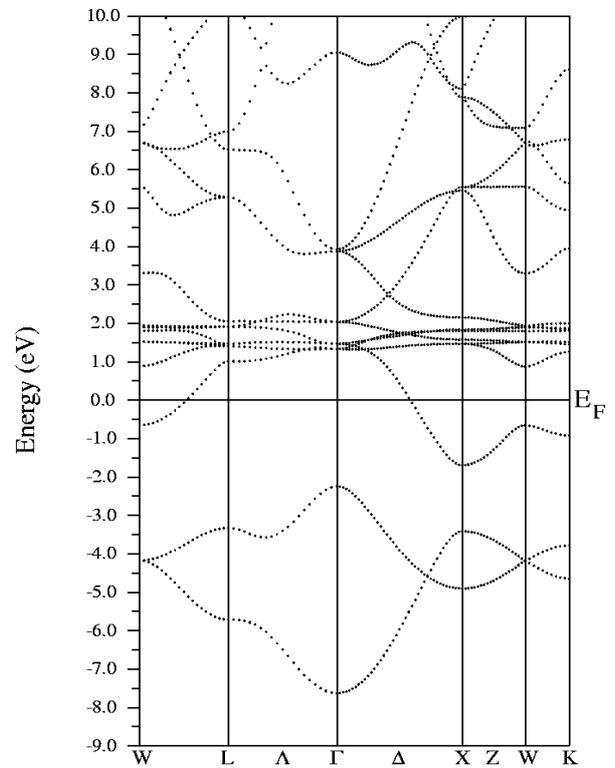


Figure IV-7-d : La structure de bande du composé GdH_2 .

Les figures IV-6(e, f) et les figures IV-7 montrent une très bonne concordance avec les calculs réalisés par Gupta, Misemer et Harmon, et Koitzsch et al.

Pour les trois composés, deux bandes de recouvrement sont trouvées sur le côté des énergies négatives (c.-à-d. au-dessous de E_F) (figure IV-6-f et figure IV-7-b et d) au-dessus de $E = -8,0127$ eV pour ErH_2 , $-7,6417$ eV pour GdH_2 , et $-6,3290$ eV pour LaH_2 , où ces deux bandes basses (low-lying bands) jouent un rôle important dans la stabilité des composés comme cela a été confirmé par les expériences de photoémission dans l'UV réalisées par Weaver et d'autres [Gupta M. 1978]. La position relative des bandes supplémentaires d'hydrogène au-dessous de l'énergie de Fermi, qui dépend principalement de la distance interatomique, détermine la stabilité relative d'une structure [Switendick A. G. 1971].

La densité partielle des états (PDOS) est une grandeur utile pour analyser la nature de la liaison chimique dans un solide. On montre la structure de la PDOS sur les figures IV-8 à IV-34 pour les trois dihydrides.

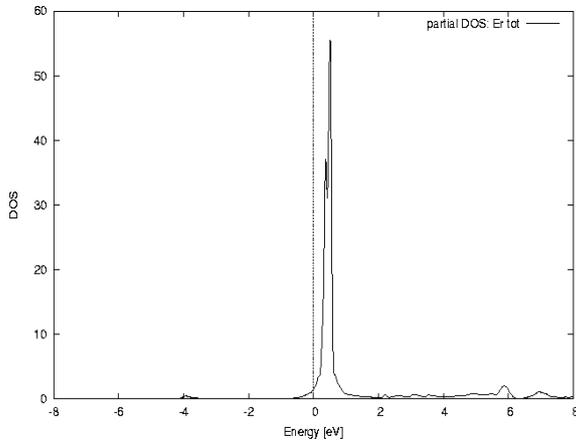


Figure IV-8 : Densité totale des états de l'atome Er dans le composé ErH_2 .

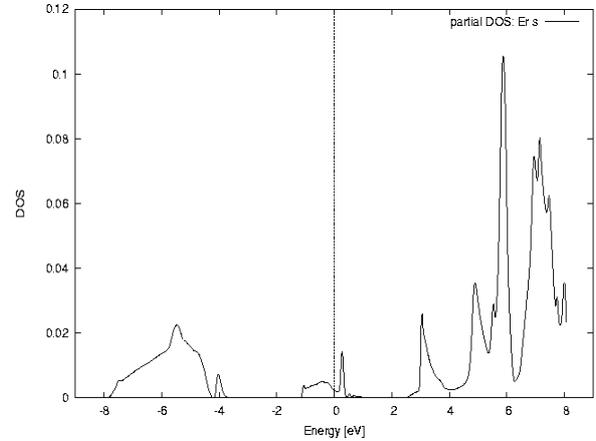


Figure IV-9 : Densité partielle de l'état s de l'atome Er dans le composé ErH_2 .

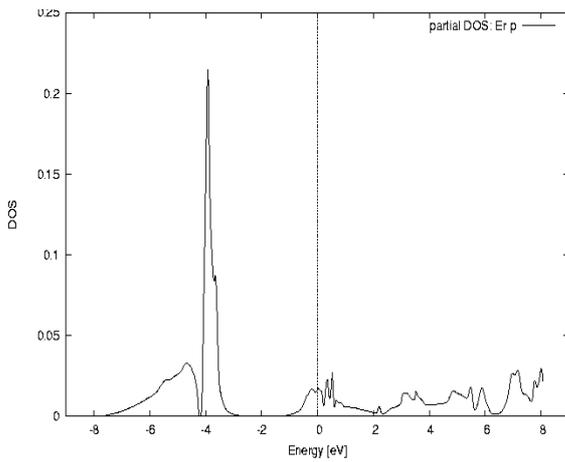


Figure IV-10 : Densité partielle de l'état p de l'atome Er dans le composé ErH_2 .

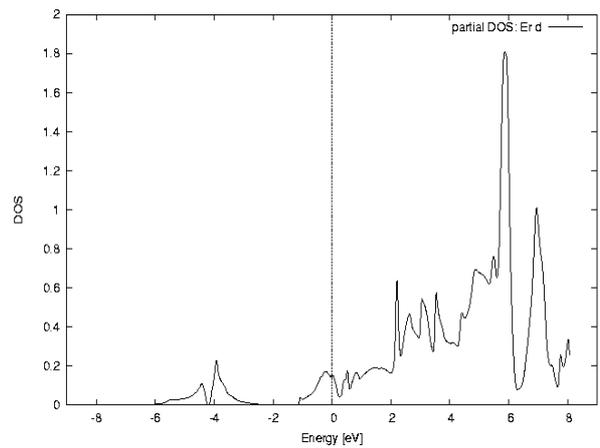


Figure IV-11 : Densité partielle de l'état d de l'atome Er dans le composé ErH_2 .

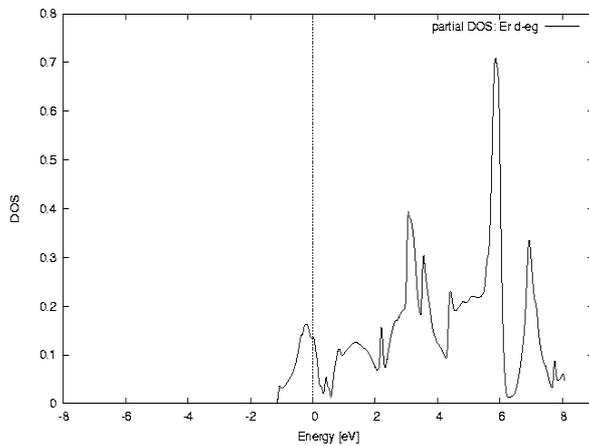


Figure IV-12 : Densité partielle de l'état $d-e_g$ de l'atome Er dans le composé ErH_2 .

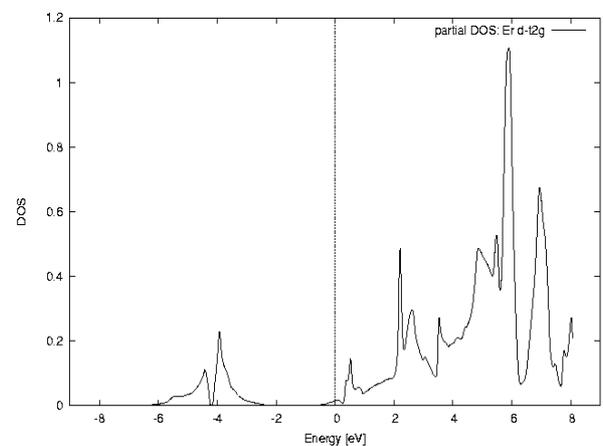


Figure IV-13 : Densité partielle de l'état $d-t_{2g}$ de l'atome Er dans le composé ErH_2 .

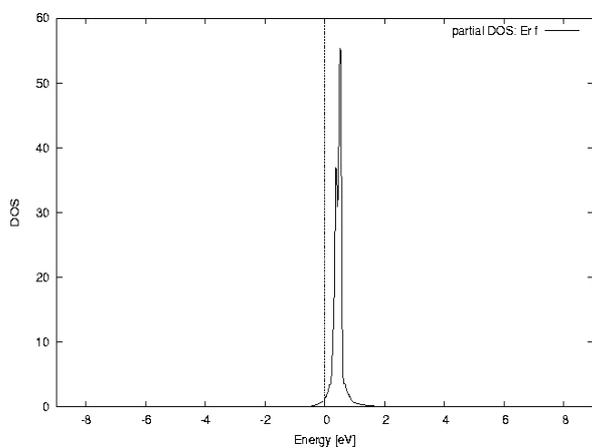


Figure IV-14 : Densité partielle de l'état f de l'atome Er dans le composé ErH_2 .

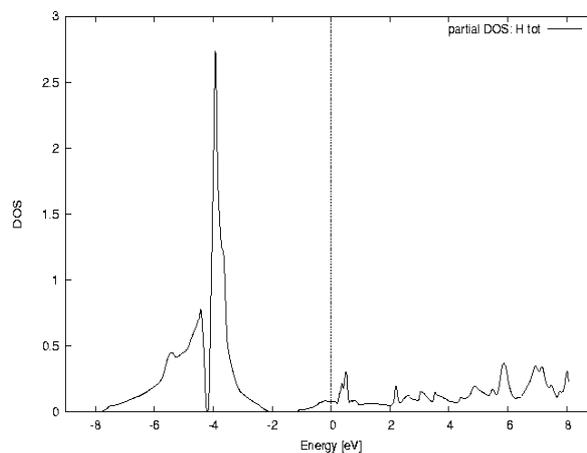


Figure IV-15 : Densité totale des états de l'atome H dans le composé ErH_2 .

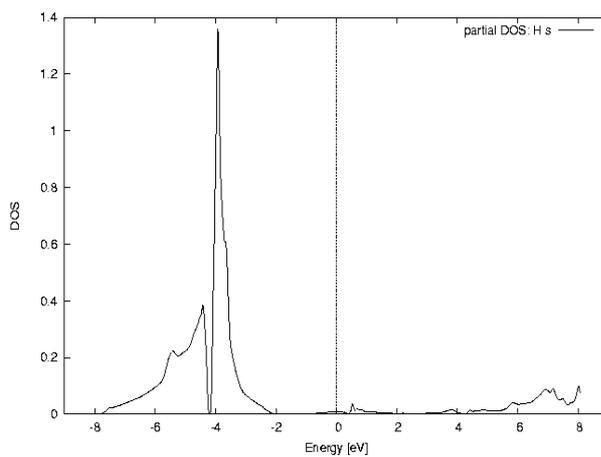


Figure IV-16 : Densité partielle de l'état s de l'atome H dans le composé ErH_2 .

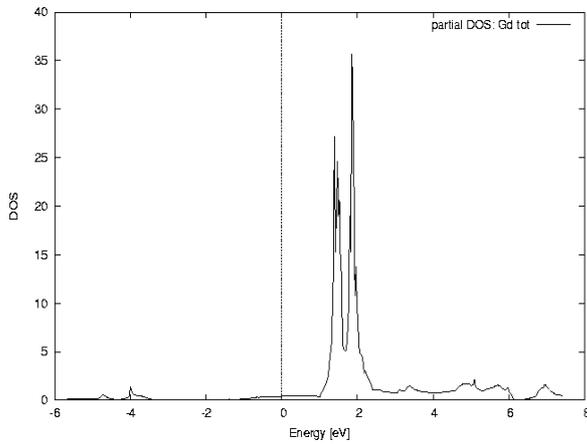


Figure IV-17 : Densité totale des états de l'atome Gd dans le composé GdH_2 .

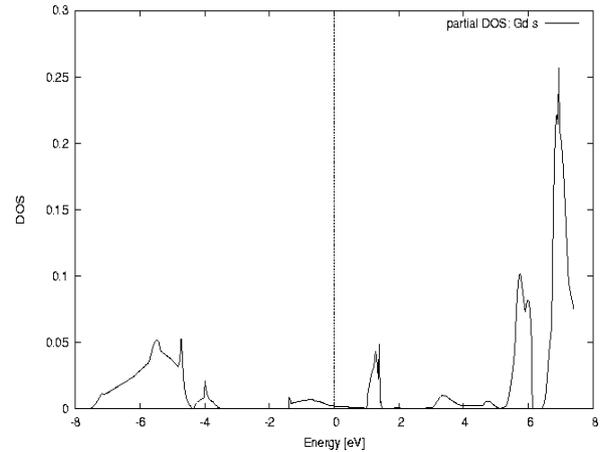


Figure IV-18 : Densité partielle de l'état s de l'atome Gd dans le composé GdH_2 .

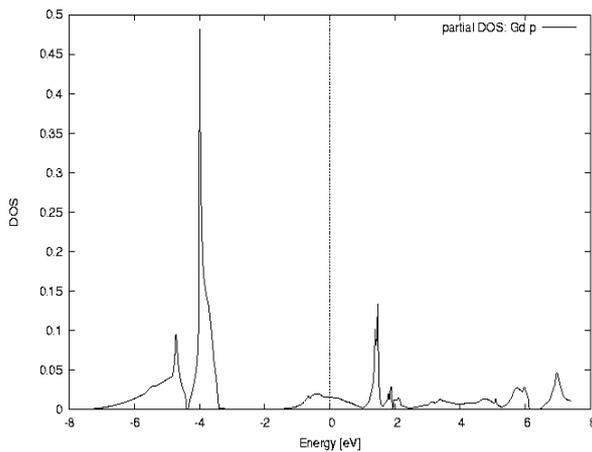


Figure IV-19 : Densité partielle de l'état p de l'atome Gd dans le composé GdH_2 .

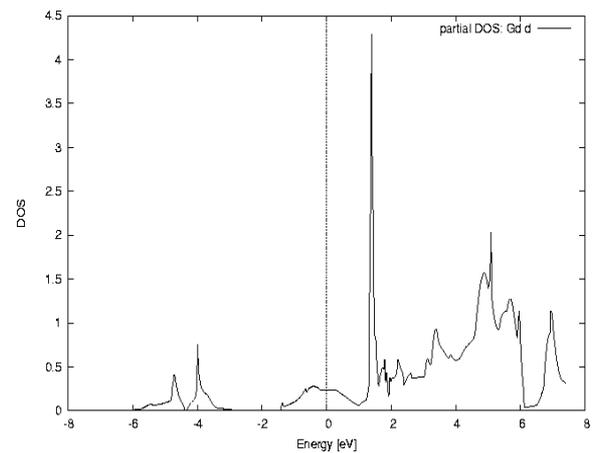


Figure IV-20 : Densité partielle de l'état d de l'atome Gd dans le composé GdH_2 .

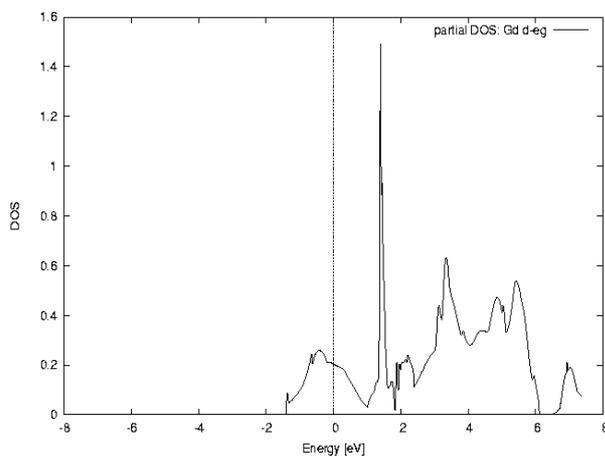


Figure IV-21 : Densité partielle de l'état $d-e_g$

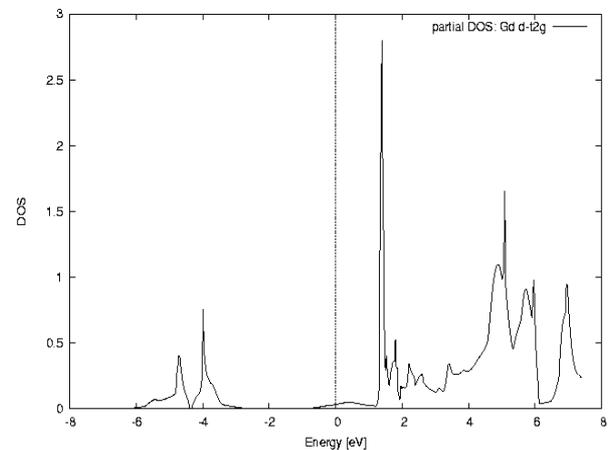


Figure IV-22 : Densité partielle de l'état $d-t_{2g}$

de l'atome Gd dans le composé GdH_2 .

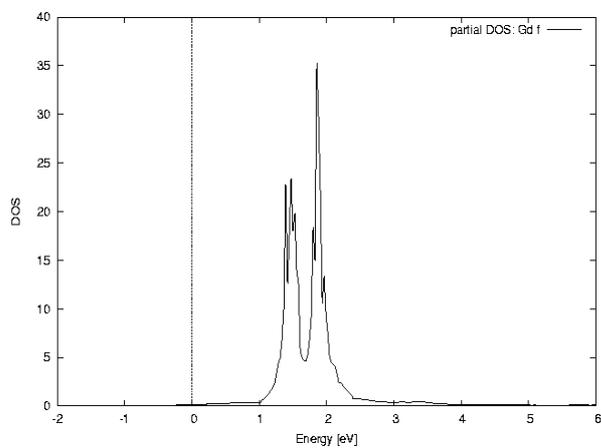


Figure IV-23 : Densité partielle de l'état f de l'atome Gd dans le composé GdH_2 .

de l'atome Gd dans le composé GdH_2 .

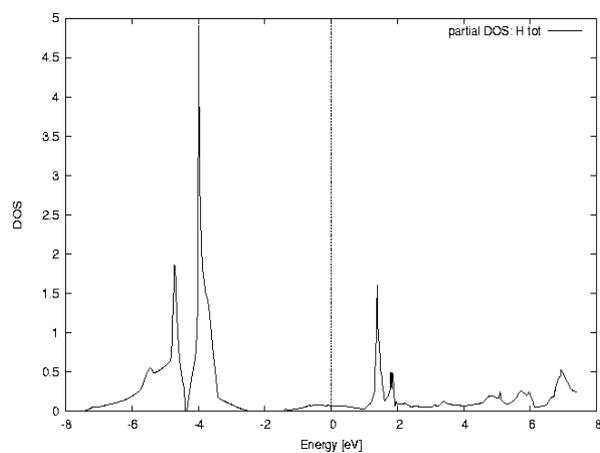


Figure IV-24 : Densité totale des états de l'atome H dans le composé GdH_2 .

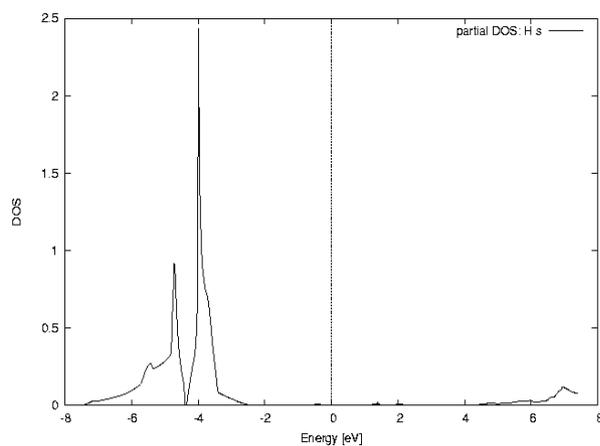


Figure IV-25 : Densité partielle de l'état s de l'atome H dans le composé GdH_2 .

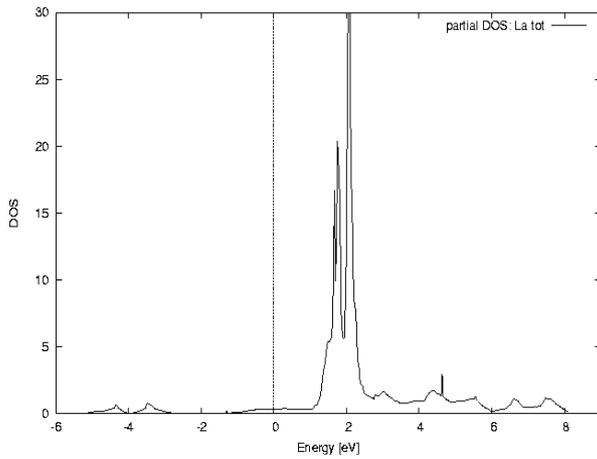


Figure IV-26 : Densité totale des états de l'atome La dans le composé LaH_2 .

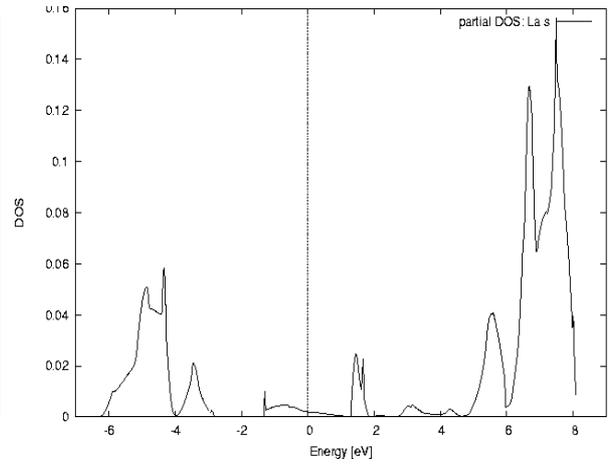


Figure IV-27 : Densité partielle de l'état s de l'atome La dans le composé LaH_2 .

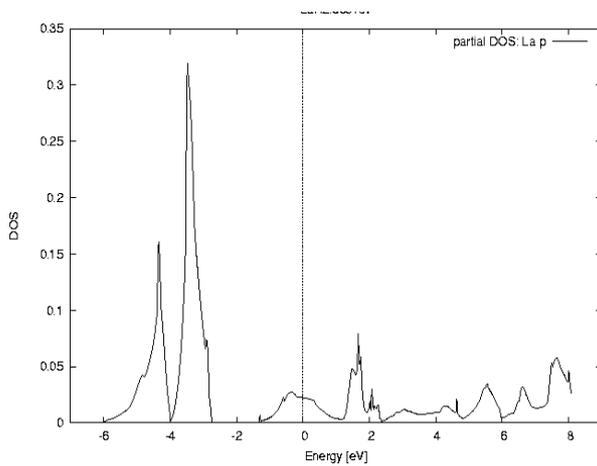


Figure IV-28 : Densité partielle de l'état p de l'atome La dans le composé LaH_2 .

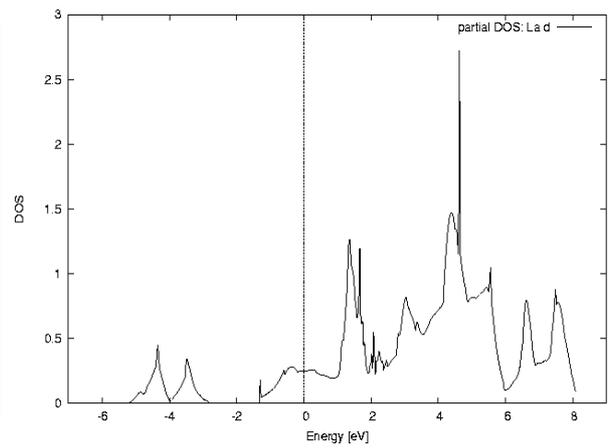


Figure IV-29 : Densité partielle de l'état d de l'atome La dans le composé LaH_2 .

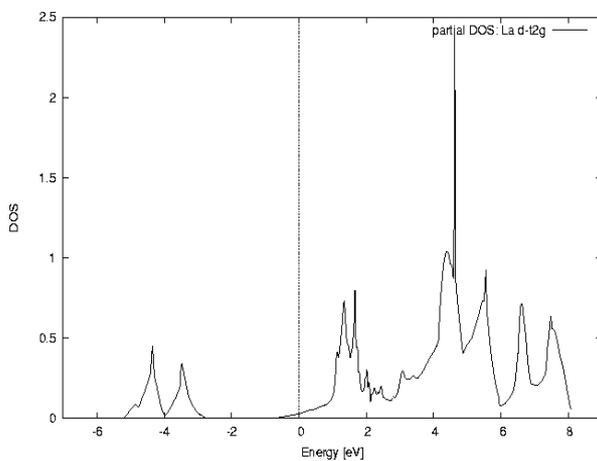


Figure IV-30 : Densité partielle de l'état $d-t_{2g}$

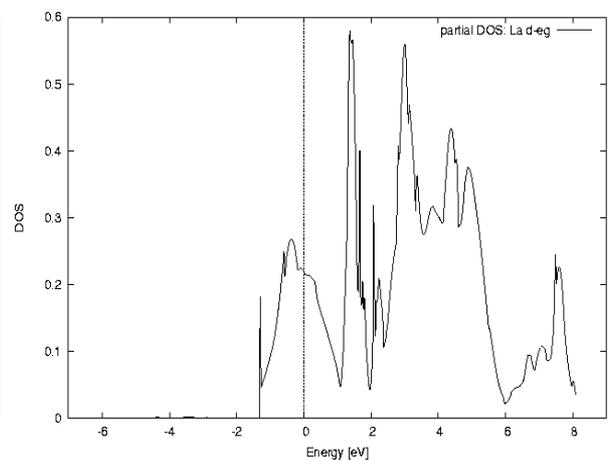


Figure IV-31 : Densité partielle de l'état $d-e_g$

de l'atome La dans le composé LaH₂.

de l'atome La dans le composé LaH₂.

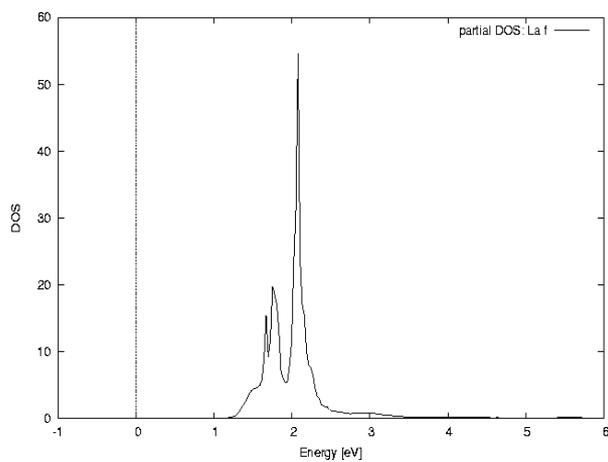


Figure IV-32 : Densité partielle de l'état *f* de l'atome La dans le composé LaH₂.

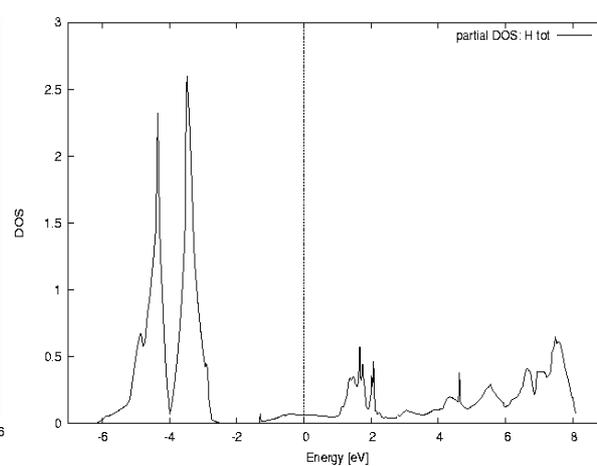


Figure IV-33 : Densité totale des états de l'atome H dans le composé LaH₂.

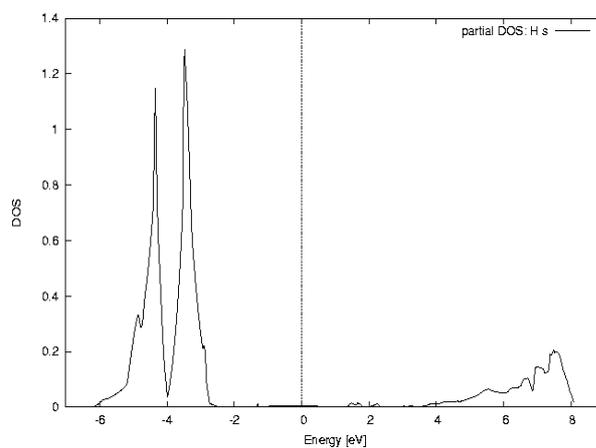


Figure IV-34 : Densité partielle de l'état *s* de l'atome H dans le composé LaH₂.

Sur les figures IV-8 à IV-34, on montre décomposition de la DOS totale en ses composantes suivant la valeur du moment angulaire l ($s : l=0$, $p : l=1$, $d : l=2$, $f : l=3$) à l'intérieur des sphères MT (muffin tin) du métal et d'hydrogène dans les composés ErH₂, GdH₂ et LaH₂. On peut clairement voir que ces deux bandes basses (low-lying) sont en grande partie constituées par des états s de l'hydrogène. En effet, La forme de la composante $l=0$ de la DOS à l'intérieur des sphères MT d'hydrogène a une structure de deux pics, et sa forme est très semblable à la DOS totale. Certain état d ($d-t_{2g}$), et, à un moindre degré, des états p et s du métal ont été considérablement affectés par l'interaction métal-hydrogène (Me-H) (d'orbitales de l'hydrogène $1s$) et sont localisés aux énergies inférieures (le plus bas point à Γ) (où la formation de cette bande pose la question de l'ionicté de cette liaison. L'analyse du transfert de charge montre que celle-ci est transférée à partir de l'emplacement du métal aux emplacements tétraédriques d'hydrogène [Misemer D. et al 1982, Koitzsch C. et al 2004]). Comme souligné précédemment, on a montré que l'hybridation est importante dans les bandes basses (low-lying bands) qui contient une contribution du métal en plus de celle de l'hydrogène. Ainsi le dihydru ne peut pas être considéré littéralement comme composé purement ionique [Gupta M. et al 1980] bien que les résultats prouvent que d'hydrogène qui se trouve dans les sites tétraédriques est négativement chargé [Gupta M. 1978]. La deuxième bande (à Γ et au dessous des bandes d) est constituée par une combinaison anti-liante des orbitales de deux états de l'hydrogène $1s$ dans la cellule unité. Les figures IV-9, IV-10 pour ErH₂, IV-18, IV-19 pour GdH₂, IV-27, IV-28 pour LaH₂ montrent la présence des états s du métal sur le côté des énergie négatives ($< E_F$) des deux premières bandes tandis que les états p métallique donnent une contribution importante au deuxième pic observé au-dessous de E_F dans la DOS totale.

Les deux premières bandes dont la largeur est 6,1226 eV pour ErH₂, 5,3607 eV pour GdH₂, et 3,9457 eV pour LaH₂, sont séparées par un 'gap' indirect (entre Γ et X) des bandes complexes supérieures. Dans ces dernières, les états ont essentiellement un caractère d métallique et, sur le niveau E_F , une contribution non négligeable des états p métallique est également présente ; par contre, la contribution s métallique est très petite et les états s de H contribuent d'une manière négligeable près du niveau de Fermi. La symétrie cubique conduit à la dégénérescence des états d métallique en états quintuples : en triplement pour les états ($d-t_{2g}$) et en doublement pour les états ($d-e_g$) [Gupta M. et al 1980].

Dans tous les composés, un pic inoccupée des électrons *4f* est localisée dans la région de la bande de conduction quelque électrons-volts au-dessus du niveau de Fermi E_F . Ceci est un artefact dû à la méthode 'à cœur ouvert' utilisée pour réaliser le calcul puisque l'on sait que les électrons *4f* sont situés dans le cœur des atomes et que leurs états devraient être au-dessous du niveau de Fermi.

Dans les figure IV-6-e, IV-7-a et IV-7-c, deux grands pics sont trouvés dans la DOS des deux premières bandes, où le premier pic de ErH₂ est centré à $E = -4,4208$ eV, celui du GdH₂ à $E = -4,7301$ eV, et du LaH₂ à $E = -4,3426$ eV, tandis que le deuxième pic centré à $E = -3,9310$ eV pour ErH₂, à $E = -3,9953$ eV pour GdH₂, et à $E = -3,4718$ eV pour LaH₂ est élevée.

Les bandes liantes basses (low-lying) sont remplies par quatre des cinq électrons de valence des trois composés; le cinquième électron de valence remplit le fond des bandes *5d* métalliques [Misemer D. K. et al 1982, Gupta M. 1980, Switendick A. C. 1971, Switendick A. C. 1970]. Dans la figure IV-7 plusieurs bandes passent à E_F et par conséquent ces composés montreront un comportement métallique. Ceci est confirmé par tous les profils de la DOS qui montrent un nombre fini d'électrons au niveau de Fermi. Ce dernier tombe à 1,1826 eV pour ErH₂, à $E = 1,383$ eV pour GdH₂, et à $E = 1,2949$ eV pour LaH₂, au-dessus du fond des bandes *5d* métallique, la densité d'états à l'énergie de Fermi (E_F) est $N(E_F) = 35,1586$ état de cellule unité de deux spins/Ry pour ErH₂ ($N(E_F) = 24,3$ état de cellule unité de deux spins/Ry [Gupta M. 1978]), à $N(E_F) = 13,3759$ état de cellule unité de deux spins/Ry pour GdH₂, et à $N(E_F) = 13,8047$ état de cellule unité de deux spins/Ry pour LaH₂ ($N(E_F) = 15,06$ état de cellule unité de deux spins/Ry [Gupta M. 1980]).

La dépopulation nette du métal *d* lors de l'hydrogénation, qui est également une caractéristique commune des dihydrures de plusieurs terres rares contenant des électrons *4f* tels que le TbH₂ [Gupta M. 1978], joue un rôle important dans les propriétés magnétiques de ces composés.

Si on compare la structure de bande des différents dihydrures, on note des différences subtiles. Quand la constante de maille d'équilibre augmente, l'énergie d'équilibre et la largeur des deux premières bandes diminue, et la largeur du 'gap' augmente.

Le maximum de la bande anti-liante d'hydrogène à Γ s'éloigne du niveau de Fermi lorsque la constante de réseau croît.

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire a visé à établir une image plus claire de la structure électronique de quelques dihydrures stœchiométriques de terres rares, en appliquant pour cela la méthode *ab initio FP-LAPW* (basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité qui exprime sous une forme compacte l'énergie totale en tant que fonctionnelle des paramètres d'ordre [Petit L et al 2001]) grâce au code de simulation WIEN2k. Ce dernier on a permis de calculer les densités d'états et la structure des bandes d'énergie des dihydrures d'Erbium (ErH_2), de Gadolinium (GdH_2), et de Lanthane (LaH_2), et d'arriver aux conclusions suivantes :

- ☞ Les volumes (c'est-à-dire les paramètres de maille) de la cellule unitaire optimisés concordent très bien avec les résultats expérimentaux disponibles.
- ☞ L'énergie de Fermi et l'énergie de 'gap' sont en accord avec ceux trouvés théoriquement.
- ☞ La largeur et la position des bandes basses (low-lying) dépendent fortement de la terre rare à l'étude.
- ☞ On a montré que l'interaction métal-hydrogène a comme conséquence une déformation des bandes *5d* de la terre rare et que les bandes basses (low-lying) trouvées dans les dihydrures ne sont pas formées uniquement des états de l'hydrogène *s* mais montrent plutôt une forte hybridation avec la bande *d* de terre rare et également, mais plus faiblement, avec les bandes *s* et *p*.
- ☞ L'examen des densités d'états et des structures de bande montre que la densité électronique au niveau de Fermi $N(E_F)$ n'est pas nulle dans les trois dihydrures (ErH_2 , GdH_2 , LaH_2) à 0 K et leur confère ainsi un caractère métallique.

On peut envisager d'employer dans le cadre d'un travail futur la méthode *LDA+U*, qui est plus adaptée aux électrons des couches *f*, pour étudier les propriétés magnétiques de ces composants.

Références Bibliographiques

- Ashcroft N. W. et Mermin N. D., Solid State Physics-Holt-Samnders, Chapitre **11**, 1976.
- Benzair A., Lazreg A., The Summer School in Applied DFT and Simulation Methodes: The Totale Energy WIEN2k Calculations, University of Sidi-Bel-Abbes, Algeria, 2002.
- Biasini M., Rusz J., Ferro G. et Czopnik, ACTA Physica Polonica A, Vol. **107**, No.4, 2005.
- Blaha P., Schwarz K., and Luitz J., Wien2k;an improved and updated version of unix original copyrighted Wien2k code, which was published by Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. and Trickey S. B., Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
- Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., *Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universitat, Vienna, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- Boughali S., Thèse de Magister, Centre Universitaire d'Ouargla, 2000.
- Boukraa A., Thèse de Doctorat, Université d'Orsay, France, 1994.
- Boukraa A., Vajda P. Et Daou J. N., J. Magn. Magn. Mater. **123**, pp. L5-L8, 1993.
- Cazaux J. : Initiation à la physique du solide Exercices commenté avec rappels de cours, Masson, 3^e édition, 1996.
- Chihab M., Daou J. N. et Vajda P., Zeitschrift Für Physikalche Chemie, Bd. **179**, S. 255-260, 1993.
- Chioncel Liviu, Thèse de Doctorat, *Finite Temperature Electronic Structure: Beyond the Local Density Approximation*, Radboud Universiteit Nijmegen, 2004.
- Cho Jun-Hyung et Scheffler Matthias, Phys. Rev. B Vol. **53**, No. **16** (1996-II).
- Cohen-Tannoudji C., B. Diu, F. Laloe : *mécanique quantique (tome 1 et 2)*.
- Cottenier S., *Density functional. Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002, disponible online à : www.wien2k.at/reg_user/textbooks.
- Daniel Canet, *Précis de mécanique quantique cours, exercices et problèmes résolus*, Dunod, 1999.
- Dohmen R., Pichlmeier J., Petersen M., Wagner F., et Scheffler M., Computing in Science et Engineering, pp.18-28 (2001).
- Drid M., Thèse de Magister, Université d'Ouargla, 2003.

- Farhat M. et Bouhafs B., summer school on applied DFT and simulation methods, *Pseudopotentiel : de l'empirique au Premier-Principes théorie et Application*, University of Sidi-Bel-Abbès, Algeria, 2003.
- Fujimori A. et Tsuda N., Solid State Commun., Vol. **41**, No. **6**, pp. 491-494 (1982).
- Gaitonde D. M., Modak P., Rao R. S. Et Godwal B. K., bull. Mater. Sci., Vol. **26**, No. **1**, pp.137-141 (2003).
- Gerl M. et Issi J.-P., *Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, 1997.
- Guo G. Y. et Wang H. H., Chinese Journal of Physics, Vol. **38**, No. **5**, 2000.
- Gupta M., Burger J. P., Phys. Rev. B. Vol. **22**, Number **12**, pp. 6074-6084, 1980.
- Gupta M., Solid State Commun., Vol. **27**, pp. 1355-1359(1978).
- Hafner J., Act mater. **48**, 71-92 (2000).
- Haroun M., Rapport de stage de DEA, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 2002.
- Hémon S., Cowley R. A., Ward R. C. C., Wells M. R., Douysset L. Et Ronnow H., J. Phys.: Condens. Matter **12**, 2000.
- Jalali Asadabadi S., Cottenier S., Akbarzadeh H., Saki R., et Rots M., Phys. Rev. B **66**, 195103 (2002).
- Jean-Paul Armspach, Pierre Colin et Frédérique Ostré Waerzaggers, *UNIX Initiation et utilisation*, 2^e édition, 2001, Dunod.
- Jenkins A. C., Temmerman W. M., Ahuja R., Eriksson O., Johansson B. et Wills J., J. Phys.: Condens. Matter. **12**, pp. 10441-10456, 2000.
- Kittel C. : *physique de l'état solide*. Dunod, 5^e édition, 1983.
- Koitzsch C., Hayoz J., Bovet M., Clere F., Despont L., Ambrosch-Draxl C., et Aebi P., Phys. Rev. B **70**, pp. 165114, 2004.
- Lalić M. V., Mestnik-Filho J., Carbonari A. W., Saxena R. N., et Haas H., Phys. Rev. B Vol. **65**, 054405 (2001).
- Larson P. et Mazin I. I., Journal of Applied Physics, Vol. **93**, No. **10**, 2003.
- Misemer D. K. et Harmon B. N., Phys. Rev. B., Vol. **23**, Number **10**, 1982.
- Mooser E., *Introduction à la physique des solides*, Presses polytechniques et universitaires romandes, ISBN 2-88074-241-2, 1993.
- Opyrchal J. et Bieganski I., Solid State Commu., Vol. **20**, pp. 261-264, 1976.
- Ouahab A., Thèse de Doctorat, Université Elhadj Lakhdar Batna, Algérie, 2006.
- Perdew J. P., Burke S and Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. **77** 3865.

- Petersen M., Wagner F., Hufnagel L., Scheffler M., Blaha P. and Schwarz K., arXiv:cond-mat/9902277 v1 19 Feb 1999, *Improving the Efficiency of FP-LAPW Calculations*.
- Petit L., Svane A., Szotek Z., Strange P., Winter H et Temmerman WM., J. Phys. : condons. Metter **13**, pp. 8697-8706, 2001.
- Petukhov A. G. et Mazin I. I., Phys. Rev. B **67**, 153106, 2003.
- Pickett W. E., Erwin S. C., et Ethridge E. C., Phys. Rev. B **58**, 1201 (1998).
- Samir F. Matar, Yann Le Petitcorps and Jean Etourneau, J. Mater. Chem. **7**(1), pp. 99-103, 1997.
- Schwaz K. et Blaha P, *Quantum Mechanical Computations at the Atomic Scale for Material Sciences*, Fifth Worled Congress on Computational Mechanics, Vienna, Austria, July 7-12, 2002.
- Shaked H., Westlake D. G.n Faber J., Mueller M. H. et Jr., Phys. Rev. B, Vol. **30**, No. **1**,1984.
- Shenoy G. K., Dunlop B. D., et Westlake D. G., Phys. Rev. B, Vol. **14**, No. **1**, 1976.
- Singh David J., *Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.
- Sjöstedt E. et Nordström L., Singh D. J., Solid State Commun. **114**, pp. 15-20, 2000.
- Smart L. et Moore E., *introduction à la chimie du solide cours et exercices corrigés*, MASSON, 1997.
- Switendick A. C., Int. J. Quantum Chem. No. **5**, pp 459-470, 1971.
- Switendick A. C., Solid State Commun. **8**, 1463 (1970).
- Usuda M., *Quasiparticle band-structure calculation based on the FP-LAPW method*, PhD thesis, University of Tokyo, 2002.
- Vajda P. et Andre G., Journal of Alloys and Compounds **326**, pp. 151-156, 2001.
- Vajda P. et Daou J. N., Phys. Rev. B, Vol. **45**, No. **17**, 1992.
- Vajda P., André G., Udovie T. J., Erwin R. W., et Huang Q., Phys. Rev. B.**71**, 054419 (2005).
- Vajda P., Daou J. N. et Burger J. P., J. Less-Commn Met., **172-174**, pp. 271-280, 1991.
- Vajda P., Daou J. N., Burger J. P., et Lucasson A., Phys. Rev. B **31**, No **10**, pp. 6900-6902, 1985.
- Vajda P., Daou J. N., Phys. Rev. B, Vol. **49**, No **5**, 1994.
- Vajda P., 'Hydrogen in rare earth metals including RH_{2+x} phases', in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by Gschneidner K A, Jr. And L. Eyring, Vol. **20**, Chapter 137, pp 207-291(1995).

Vajda P., présent à la conférence sur les hydrures métalliques 2004, Cracovie 2004
à paraître dans *J. All. Comp.* 2005.

Vajda P., *Solid State Ionics* **168**, pp. 271-279, 2004.

Vajeeston P., Vidya R., Ravindran P., Fjellvåg H., Kjekshus A., et Skjeltorp A., *Phys. Rev. B* **65**, 075101 (2002).

Wang Y. et Chou M. Y., *Phys. Rev. B* **49**, No **0**, 1994.

Woltersdore J., Feldhoff A., Lichtenberger O., *Cryst. Res. Technol.* **35**, pp. 653-661, 2000.

Ziman J. M., F. R. S., deuxième édition, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press, ISBN 0 521 08382 6, 1972.

Zogal O. J., Nowak B., Wolf W., Herzig P., *Z. Phys. B* **101**, pp. 205-210, 1996

ملخص

للبنية الإلكترونية لهيدرات العناصر الترابية النادرة أهمية أساسية و تكنولوجية. باستعمال برنامج المحاكاة WIEN2k, قمنا بحسابات معتمدة على المبادئ الأولية (*ab initio*) للخصائص الإلكترونية لبعض ثنائيات الهيدرات لعناصر ترابية نادرة (ErH_2 , GdH_2 , LaH_2). باستعمال نظرية دالية الكثافة (DFT) في قاعدة امواج مستوية مزادة و خطية مع كمون كامل (FP-LAPW) في تقريب التدرج المعمم (GGA). بهذه الطريقة قمنا بتحديد الثوابت البلورية, معاملات الانضغاطية, كثافات الحالات و بنى عصابات الطاقة في هذه المركبات. النتائج المتحصل عليها كانت متوافقة مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة حول هذه المركبات.

كلمات مفتاحية: ثنائيات الهيدرات للترابيات النادرة, نظرية دالية الكثافة (DFT), الحسابات بمبادئ اولية *ab initio*, WIEN2k.

Résumé

La structure électronique des hydrides de terres rares est fondamentalement intéressante et technologiquement importante. Avec le code de simulation WIEN2k, nous avons effectué des calculs *ab initio* de propriétés électroniques de quelques dihydrides de terres rares (ErH_2 , GdH_2 , et LaH_2) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans une base d'ondes plans augmentées et linéarisées, avec un potentiel complet (FP-LAPW) dans l'approximation de gradient généralisé (GGA). Les paramètres de maille, les modules de compressibilité, les densités d'états et les structures des bandes d'énergie dans ces composés ont ainsi été déterminés. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature et les résultats expérimentaux disponibles.

Mots-clés: dihydrides de terres rares, théorie de la fonctionnelle de densité, calculs *ab initio*, WIEN2k.

Abstract

The electronic structure of rare-earth hydrides is fundamentally interesting and technologically important. With the WIEN2k simulation code, we have performed *ab initio* calculations of electronic properties for some rare earth dihydrides (ErH_2 , GdH_2 , and LaH_2) using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) approach within the density functional theory (DFT) in the generalized gradient approximation (GGA). Lattice parameters, bulk moduli, density of states and energy band structures in these compounds have been determined. The results are found to agree with the literature and available experimental data.

Keywords: rare-earth dihydrides, density functional theory, *ab initio* calculations, WIEN2k.