

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère
de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Larbi Tébessi – Tébessa Faculté des Sciences
Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences de la matière:



N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Master en Physique

Option : Physique des Matériaux

Titre :

**Étude de premier principe des propriétés
structurales et
électroniques des composés ScN et ScP.**

Présenté par:

CHENINA Choumeysa et AD Saliha

Devant le jury:

BOUMALI Abdelmalek Professeur U. Tébessa Président

CHAUCHE Yassine MCA U. Tébessa

Rapporteur

EL HASSASNA Amira MCB U. Tébessa

Examinatrice



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Nous soussignons

Nom, prénom: A d Saliba & Chenina choumeyssa

N° de carte d'étudiant: (1) 34024136 (2) 34030006

Régulièrement inscrits (es) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2019/2020**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité: physique des matériaux

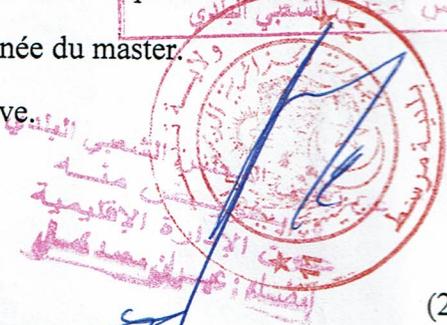
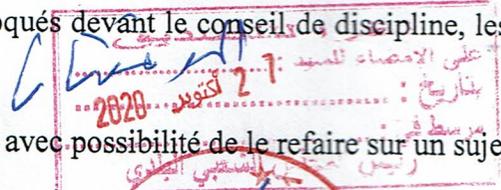
Intitulé du mémoire: Etude le premier principe des propriétés structurales et électroniques des composés SCNet, SCP.

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.



Fait à Tébessa, le: 26/10/2020

Signature des étudiants (es):

(1):

[Signature]

(2):

[Signature]

Remerciements

*Avant tout, je remercie ALLAH tout puissant qui m'a aidé à
réaliser
ce travail.*

*Je remercie mon encadreur Monsieur CHAOUCHE Yassine,
Maître
de conférences "A" à l'université de Tébessa, pour m'avoir
suivi
durant mon travail
de mémoire, pour ses conseils
précieux et la compétence de son encadrement.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur BOUMALI
ABDELMALEK, "*

*Prof " à l'université de Tébessa, qui m'a fait l'honneur de
présider le
jury de mon mémoire.*

*Mes remerciements les plus élogieux à Madame EL-HASSASNA
Amira,*

*maitre de conférences "B" à
l'université de Tébessa, qui a bien voulu accepter de faire
partie du
jury et d'examiner mon travail.*

*Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant
de
moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à
croiser
certains essais au cours de cette période.*

ملخص:

في هذا العمل قمنا بحساب الخصائص البنيوية و الالكترونية للمركبين ScP و ScN بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا في كيون كلي (FP-LAPW) بواسطة تقريب التدرج المعمم (GGA) المدمج في البرنامج (Wien2k) عن طريق المبادئ الأولية في الإطار العام لنظرية دالية الكثافة (DFT). المقادير البنيوية تم حسابها مثل ثابت الشبكة a و معامل الانضغاطية B بـ GPa و مشتقته B' . القيم الموجودة متقاربة جدا مع الحسابات الأخرى الموجودة سابقا. عصابات الطاقة تم رسمها و إيجادها للمركبين مع كثافة الحالات الكلية و الجزئية.

Résumé:

Dans ce travail nous avons effectués un calcul sur les propriétés structurales et électroniques des composés ScN et ScP par la méthode linéaire des ondes planes augmentées de potentiel total (FP-LAPW) en utilisant l'approximation gradient généralisé (GGA) qui est implémentée dans le code wien2k dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres structuraux sont calculés tel que le paramètre de maille a_0 en (Å), le module de compression B en (GPa) et sa dérivée B' . Les valeurs obtenus sont en bon accord avec les autres data disponible dans la littérature. Les structures des bandes sont évaluées pour les deux matériaux étudiés avec les densités d'états totales et partielles et la densité d'état totale et partielle.

Abstract:

In this work, we have calculated the structural and electronic properties of ScN and ScP compounds by the full potential linear augmented plane waves FP-LAPW using the generalized gradient approximation (GGA) which implanted in the WIEN2k code, in the general context of the density functional theory (DFT). The structural parameters are calculated such as; lattice constant a_0 in (Å), bulk modulus B in (GPa) and its derivative. The obtained values are with good agreement with others values in the literature. The band structures are evaluated for the studied compounds with the total and partial density of states.

Sommaire

Remerciements

Résumé

Liste des figuresiv

Liste des tableaux.....v

Introduction générale1

Chapitre I : Notions Théoriques

I. Introduction3

I. Équation de Schrödinger3

I.1. Présentation d'un hamiltonien d'un cristal3

I.1.1. L'expression de l'hamiltonien3

I.1.2. Le problème à N corps5

I.2. Les approximations :6

I.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer6

I.2.2. Approximation de Hartree7

I.2.3. Approximation de Hartree-Fock.....8

I.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....9

I.3.1. La Densité électronique.....9

I.3.1.1. Définition et Les propriétés de la densité électronique.....9

I.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....10

I.4.1. Premier théorème10

I.4.2. Deuxième théorème.....10

I.5. Les équations de Kohn et Sham11

I.6. Approximation de la densité locale (LDA)12

I.7. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)13

Chapitre II : Méthode de calcul

II.1. Technique de résolution14

II.1.1. Théorème de Bloch14

II.1.2. La zone de Brillouin.....15

Sommaire

II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW)	15
II.2.1. les ondes planes.....	16
II.2.2.L'approximation Muffin-Tin	16
II.2.3.La méthode des ondes planes augmentées (APW)	16
II.2.3.1.Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW).....	16
II.2.3.2. Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW)	17
II.2.4.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	19
II.2.4.1.Historique et le principe de La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	19
II.2.4.2.Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW	20
II.2.5.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	20
II.2.5.1.Le principe de la méthode FP-LAPW.....	20
II.3.Détermination des fonctions de base	21
II.3.1.Les fonctions de base non relativistes.....	21
II.3.2.Les fonctions de base relativistes.....	22
II.3.3.Détermination des coefficients Alm et Blm	24
II.4.Représentation de la densité de charge et du potentiel	25
II.4.1.Les harmoniques des réseaux.....	25
II.4.2.Les étoiles.....	25
II.4.3.Le potentiel de coulomb.....	26
II.4.4.Le potentiel d'échange et de corrélation	27
II.5.Développement en orbitales locales.....	27

Sommaire

II.5.1.La méthode LAPW+LO.....	28
Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1.Etude par WIEN2K des composé ScX (X= N, P) :	29
III.1.2.Structure cristalline.....	29
III.1.2.1.structure chlorure de sodium (NaCl)	29
III.1.2.2.Structure chlorure de césium (CsCl)	30
III.1.3. La configuration électronique d'élément étude (ScP).....	30
III.2.La structure du code WIEN2K	30
III.2.1. L'initialisation.....	31
III.2.2.Le cycle auto cohérent (SCF) :	31
III.2.3.Le calcul des propriétés :	31
III .3.Détails de calcul.....	33
III .3.1.Les propriétés structurales	34
III .3.2.Les propriétés électroniques	35
Conclusion générale.....	39
Bibliographie Références.....	40

Liste des figures :

Chapitre I : Notions Théoriques	
Figure (I.1) : Mise en œuvre D'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	7
Chapitre II : Méthode de calcul	
Figure (II -1) : les zones de brillouin	15
Figure (II -2) : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT» : les sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.	17
Chapitre III : Résultats et Discussions	
Figure(III-1) : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).	29
Figure(III-2) : Structure de type chlorure du caesium (CsCl).	30
Figure (III-3) : Les programmes du calcul auto-cohérent du code de code Wien2K.	32
Figure (III-4): La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ScN et ScP.	34
Figure (III-5): Densité d'états partielle et totale du composé ScN.	36
Figure (III-6): Densité d'états partielle et totale du composé ScP.	37
Figure (III-7): La structure de bande de composé ScN.	38
Figure (III-8): La structure de bande de composé ScP.	38

Liste des Tableaux :

Tableau (III.1) : La configuration électronique	30
Tableau (III.2) : La constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivé	34

Liste des symboles :

DFT: Density Functional Theory.

LDA: Local Density Approximation.

GGA: Generalized Gradient Approximation.

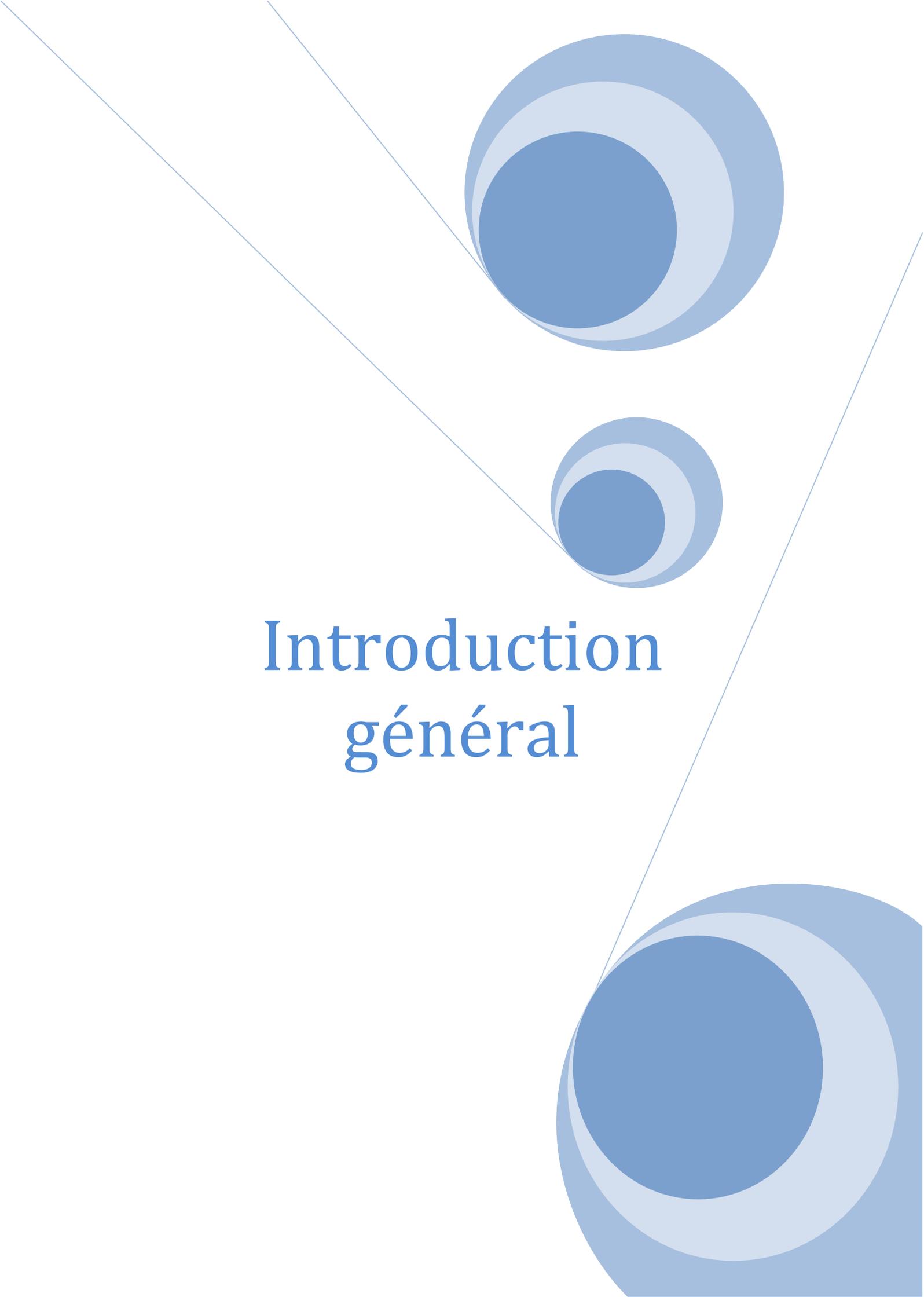
LMTO: Linear Muffin-Tin Orbital (method).

APW: Augmented Plane Wave (method).

LAPW: Linearized Augmented Plane Wave (method).

SCF : Self Consistent Field.

DOS: Density of States.

The image features a decorative background with three blue circles of varying sizes, each composed of concentric circles in different shades of blue. Two thin, light blue lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the central text. The text 'Introduction général' is centered in a blue serif font.

Introduction général

Introduction Générale

La physique du solide était une branche de la physique fondamentale, et la science des matériaux une branche de la physique appliquée. Il y a longtemps que cette distinction est caduque, sous l'effet d'une double évolution. Alors pour expliquer les propriétés macroscopiques (mécanique, électronique, optique, thermique) des solides à partir du comportement microscopique des atomes et des électrons sans oublier l'étude de la structure des cristaux et la méthode qui permet de la révéler, tel est l'objet de la physique du solide. Elle consiste à l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'extraire les différentes propriétés chimiques et physiques.

Dans les années vingt, **Erwin Schrödinger** [1] pose une formalisation mathématique. Ceci peut être obtenu **l'équation de Schrödinger**. Mais malheureusement, cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas qui comporte un seul électron. Ainsi pour un solide de plusieurs atomes, il faut faire des approximations pour la résolution de cette équation. Une première approche en ce sens a été développée par **Born-Oppenheimer** (**Max Born** (1882-1970) et **Robert Oppenheimer** (1904-1967)) [2,3], basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [4], la **deuxième** approche en ce sens a été développée par en 1927 par **Douglas Hartree**[5]. Par la suite, **John Slater**[6] rendit la méthode Hartree directement applicable en proposant la décomposition de la fonction d'onde en produit de fonctions mono-électroniques et qu'est respecté le principe d'exclusion de Pauli en utilisant un déterminant de **Slater** dans le calcul auto-cohérent. À partir des années cinquante la méthode **Hartree-Fock** [7], qui est une méthode de champ moyen - on considère qu'un électron ne subit que l'influence moyenne des autres électrons ne permet pas de traiter cette corrélation. Elle n'est devenue réellement utilisée parce que l'invention de l'ordinateur, qui a permis d'élargir largement les possibilités d'applications. Malheureusement, la troisième approximation **Hartree-Fock** est insuffisante pour permettre un calcul précis des propriétés chimiques.

Au début de xx^{ie} siècle la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en des systèmes de taille très variées allant de quelques atomes à plusieurs centaines parce que c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique comme variable en lieu et place de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de **Fock**[8]. Et **Hartree-Fock**. en 1965 grâce au formalisme de **Kohn-Sham**[9], qui utilise un jeu d'équations comparable à celles **Hartree-Fock**., et surtout introduit les fonctionnelles d'échange-corrélation modélisant la corrélation électronique.

L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales et électroniques (la structure de bande et la densité d'états DOS) des matériaux à base de scandium ScX ($X=N,P$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce mémoire contient trois chapitres plus d'une introduction et une conclusion :

Le premier chapitre, nous donnons une aperçue sur l'historique du formalisme de la densité de la fonctionnelle de la densité DFT. Nous introduisons par la suite les approximations utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la méthode de calcul utilisée dans notre travail à savoir la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Le troisième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Chapitre I :
Notions
Théoriques

Pour décrire le mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes, **Erwin Schrödinger [1]** pose une formalisation mathématique. Ceci peut être obtenu **l'équation de Schrödinger**. Mais malheureusement, Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas qui comporte un seul électron. Ainsi pour un solide de plusieurs atomes, il faut faire des approches pour la résolution de cette équation.

Ce chapitre expose les différentes méthodes utilisées pour explorer les propriétés physiques à partir de la théorie de calcul. Après avoir montré les limites des approches basées directement sur la fonction d'onde n corps et présenterons **la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)** qui est basées sur le théorème **Hohenberg-khon**, en si des suites, nous expliciterons le formalisme et en particulier utilisé la dérivation des équations de **Kohn-Sham**.

I -Équation de Schrödinger :

I.1.Présentation d'un Hamiltonien d'un cristal et difficulté d'une résolution numérique directe :

En 1925, **Erwin Schrödinger [1]** mise au point l'équation de Schrödinger pour le mécanique quantique est ce que le point de départ de toutes les études quantitatives du système quantique des cristaux. Le système de particules en interaction (ions+ électrons) est décrit par l'équation de Schrödinger suivante :

$$H \psi = E \psi \quad (\text{I-1})$$

Avec :

H : l'opérateur Hamiltonien.

Ψ : La fonction d'onde du système.

E:l'énergie cinétique

I.1.1. L'expression de l'Hamiltonien :

En générale, nous cherchons à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en R_n) et de N_e électrons (situés en r_i) en interaction coulombienne. On détermine que :

$$H \psi_N(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = E_N \psi_N(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \quad (\text{I-2})$$

H est l'opérateur Hamiltonien du système $\{ N_n \text{ noyaux } + N_e \text{ électrons} \}$, sa forme est :

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V} \quad (\text{I-3})$$

Avec :

\widehat{T} : L'opérateur associé respectivement à l'énergie cinétique

\widehat{V} :L'opérateur associé respectivement à l'énergie potentielle

Plus précisément, si le système est composé de « N électrons » et « N noyaux », on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs [10].

$$\widehat{T} = \widehat{T}_N + \widehat{T}_e \quad (\text{I-4})$$

$$\widehat{V} = \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{eN} + \widehat{V}_{NN} \quad (\text{I-5})$$

❖ L'énergie cinétique des électrons \widehat{T}_e :

$$\widehat{T}_e = \sum_i (\widehat{T}_i) = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{I-6})$$

❖ L'énergie cinétique des noyaux \widehat{T}_N :

$$\widehat{T}_N = \sum_\alpha (\widehat{T}_\alpha) = \sum_\alpha \left(\frac{-\hbar^2}{2M} \Delta_\alpha \right) \quad (\text{I-7})$$

❖ L'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux) \widehat{V}_{ee} :

$$\widehat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \widehat{V}_{ij} \quad (\text{I-8})$$

❖ L'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux) \widehat{V}_{NN} :

$$\widehat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta} \quad (\text{I-9})$$

Avec : Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β

❖ L'énergie d'attraction noyaux - électrons \widehat{V}_{eN} :

$$\widehat{V}_{eN} = \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \sum_{i,\alpha} \widehat{V}_{i\alpha} \quad (\text{I-10})$$

L'Hamiltonien total est composé de l'énergie cinétique de toutes les particules et de l'énergie de la réaction entre elles et le cas échéant de l'énergie d'interaction avec le milieu extérieur, en l'absence du champ extérieur l'Hamiltonien écrit :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{eN} + \widehat{V}_{NN} \quad (\text{I-11})$$

On remplace l'Hamiltonien dans l'équation (I-1), on aura :

$$\widehat{H}\psi = (\widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{eN} + \widehat{V}_{NN})\psi = E \psi \quad (\text{I-12})$$

Et leur énergie déterminer toutes les propriétés du système aussi :

$$E = \frac{\langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I-13})$$

Dans le cas d'une résolution numérique d'une fonction $3N+3n$ degré de liberté, le temps de calcul de $\langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle$ sur une grille donnée augmente avec la finesse (N_{grille}) uniquement. Pour calculer l'énergie d'une molécule il faut envisager des différentes approximations pour réduire ce problème.

Le nombre de degré de liberté le plus approches peuvent être utilisées est l'approximation de type champ moyen sur l'Hamiltonien soit en restreignant la forme fonctionnelle de la fonction d'onde de N corps comme dans l'approche de **Hartree Fock**.

I.1.2. Le problème à N corps :

Pour contourner le problème la première étape est de découplage les effets électroniques de ceux nucléaires, on a considéré que les termes du Hamiltonien contenant des variables électroniques.

Alors la fonction d'onde est développée est :

$$\Psi(r,R) = \sum \psi_N(R) \psi_e(r, R) \tag{I-14}$$

En multipliant **(I-3)** par ψ_e^* et en intégrant sur les degrés de liberté ; on obtient l'équation

Schrödinger :

$$[T_n + V_{NN} + E_e] \psi_{N,\alpha} + (\Delta H_1 + \Delta H_2) \psi_{N,\alpha} = E_{tot} \psi_{N,\alpha} \tag{I-15}$$

Avec:
$$\Delta H_1 = - \sum \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \psi_{e,\alpha}^* (\nabla_R^2 \psi_e) d\tau \tag{I-16}$$

$$\Delta H_2 = - \sum \frac{\hbar^2}{m_i} \left(\int \psi_e^* \nabla_R \psi_{e,\alpha} d\tau \right) \nabla_R \tag{I-17}$$

L'approximation de **Born-Oppenheimer** consiste à négliger dans l'équation **(I-16)** en effet montrer qu'il se comporte en $\frac{m}{M_j} \ll 1$ par rapport le terme Hamiltonien parce que les électrons sans effet beaucoup légers aux les nucléons, ainsi l'énergie de ce découplage (e-N) on l'écrit sous la forme :

$$E_{tot} = E(R) = E_N(R) + E_e(R) \tag{I-18}$$

- Le terme V_{NN} ne dépend que la position de nucléons parce que la position de elles fixes et constante.
- Le terme V_{eN} dépend que les électrons vu comme potentiel fixe

I.2. Les approximations :

I.2.1.Approximation de Born-Oppenheimer

Le traitement des électrons et des noyaux d'une façon éparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, cette possibilité est donnée par **Born-Oppenheimer** (**Max Born** (1882-1970) et **Robert Oppenheimer** (1904-1967)). EN effet, il y a deux parties, une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur approximation adiabatique connu sous le nom "approximation adiabatique de BO"[11] qui est basé sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [4].

On sait que les noyaux sont très lourds en comparaison par les électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [12]. Cette approche décrit que l'Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ crée par une configuration statique des noyaux [13].

L'Hamiltonien électronique peut définit comme suite :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{eN} \quad (\text{I} - 19)$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_e : L'énergie de répulsion entre des électrons.

V_{eN} : L'énergie d'attraction noyaux-électrons.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant:

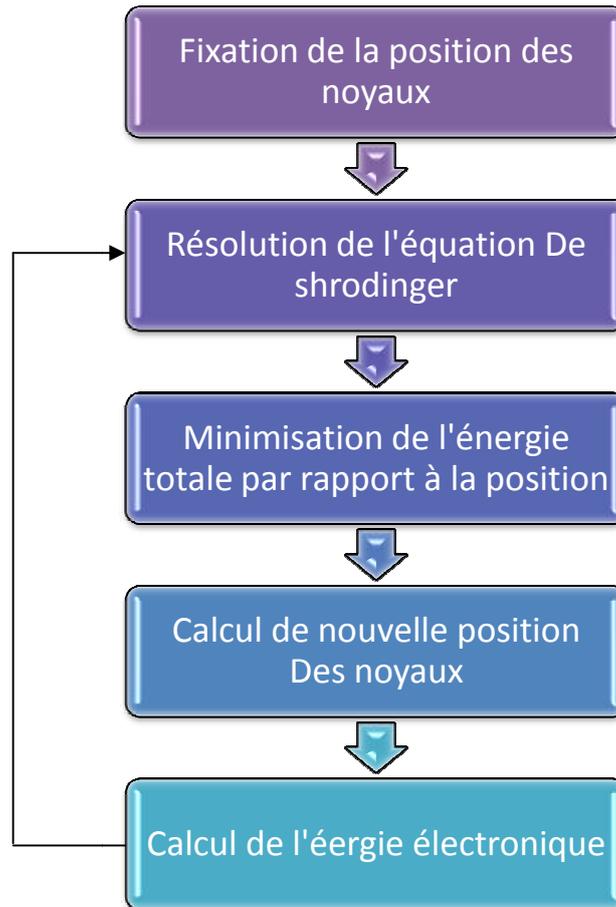


Figure (I.1) : Mise en œuvre D'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation

I.2.2.Approximation de Hartree :

Remarquant que l'approximation de Born-Oppenheimer a étudié uniquement la partie électronique, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne pas être résolue exactement pour un seul électron. **Douglas Hartree(1927)[5]** propose une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, dans cette approximation on considère que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. Leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{I-20})$$

Soit que :

$$h(i) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{I-21})$$

Ou h est le Hamiltonien mono-électronique .

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique [14]. Elle appelée produit de Hartree [15] (Hartree Product (HP))

$$\psi^{\text{HP}}(r_1; r_2; \dots \dots \dots r_N) = |\varphi_i(r_1)\varphi(r_2)\varphi_K(r_N)| \quad (\text{I-22})$$

Cette approximation ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et les états de spin qui est l'hypothèse d'électrons libres. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [5]. Notons que les conséquences importantes sont :

- * La répulsion coulombienne totale \hat{V}_{ee} du système électronique est surestimée.
- * Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- * chaque électron ressent sa propre charge
- * Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait échange de deux électrons[16].cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de "Hartree-Fock"[17] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.2.3.Approximation de Hartree-Fock

Jusqu' à l'ici l'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif ;

$$\Psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1) \quad (\text{I-23})$$

Débordons cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [1].

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par **Fock** [18], **Slater** est connue par la méthode de Hartree-Fock [19]. Cette génération est assurée en remplaçant les fonctions d'ondes de Hartree par un déterminant de Slater; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'onde N formé sur N spin orbitales distincts qui sont des fonctions mono-électronique des variables d'espace et de spin[20]. Cette théorème permet d'introduire les fonctions d'ondes comme déterminant de Slater, le déterminant comprend les fonction d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de déterminant de Slater [20]. Aussi le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [21]:

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-24})$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime

$$\psi^S(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} p_q \{ \varphi_i(r_1)\varphi_j(r_2) \dots \varphi_k(r_N) \} \quad (\text{I-25})$$

Ou p_q est un opérateur de permutation, p_q le nombre de transposition nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans cette équation, le facteur $(N!)^{-1/2}$ assure que la condition de normalisation est réalisée [22], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'orthonormalité:

$$\langle \psi^s | \psi^s \rangle = 1 \tag{I-26}$$

Cette méthode cherche l'état fondamental à travers le principe variationnel [23] à fin de trouver la minimisation de l'énergie. On fait varier les $\{\chi_i\}$ (à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale [24,25]

$$E_{HF} = \min \varphi_{SD} E[\varphi_{SD}] \tag{I-27}$$

Qu'est:

$$E_{HF} = \min \varphi_{SD} \langle \varphi_{SD} | T_e + V_{ee} + V_{eN} | \varphi_{SD} \rangle \tag{I-28}$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe.

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes:

$$\langle \varphi_{SD} | V_{ee} | \varphi_{SD} \rangle = E_H[\varphi_{SD}] + E_x[\varphi_{SD}] \tag{I-29}$$

* Le premier terme est la contribution de Hartree.

* Le deuxième terme est l'intégrale d'échange [26].

I.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

I.3.1. La Densité électronique :

I.3.2. Définition et propriétés :

Les électrons sont définis comme étant des particules indiscernables et indissociables. Au tour de cette réalité, un électron ne peut être localisé au tant qu'une particule individuelle [27]. Chaque particule possède la probabilité de présence dans un élément de volume.

La densité électronique $\rho(r)$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume dr . Donc, elle définit comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [28-31]

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(r_1 \dots r_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N dr_1 dr_2 \dots dr_N \tag{I-30}$$

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

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

$\rho(r)$ La probabilité de trouver un électron parmi les électrons du système dans un volume \overrightarrow{dr} centré sur la position \vec{r} .

Finalement, on peut remarquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique parmi que ce système basée de plusieurs proposés mais **Hohenberg et Kohn** donnée des propositions d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

I.4. Théorème de Hohenberg et Kohn (1964) :

Il est nécessaire de poser les fondements de la DFT pour une densité électronique définie, il est. Ils ont été proposé pour la première fois par **Hohenberg et Kohn** [32] en 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se théorèmes

I.4.1. Première théorème :

Le principe de base peuvent s'exprimer d'après **Hohenberg et Kohn** en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} .

L'Hamiltonien est alors:

$$H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{I-30})$$

T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons

Rappelons qu'un système électronique décrit par l'Hamiltonien H_{el} .

L'énergie et la fonction d'onde d'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et accéder à l'énergie d'onde de l'état fondamental

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaîtrait clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par **Hohenberg et Kohn** montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c-à-d'une semblant être l'image de l'autre.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I-31})$$

Une conséquence immédiate de cette théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé. A travers cette dernière, les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

I.4.2. Deuxième théorème :

La deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [33] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\left(\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0\right)$

Mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique:

$$\left(\frac{\delta E[\psi]}{\delta E} \right)_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{I-32})$$

Où $\rho(r)$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Cette deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électron N et un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$; la fonctionnelle $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-33})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{H_x}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-34})$$

Dans laquelle $V_{ext}\rho(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{H_x}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec:

$$F_{H_x}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{I-35})$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{H_x}[\rho(r)]$ permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, la théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F_{H_x}[\rho(r)]$ et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn

I.5. Les équation de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, comme nous avons déjà mentionnée que la forme exacte de potentiel d'échange- corrélation V_{XC} est inconnue. C'est en 1967 que **Walter Kohn** et **Lu Sham** [34] proposent de ramener le problème à un système d'équation mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en une même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F_{H_x}[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante:

$$F_{H_x}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_{xH}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-36})$$

$T_0[\rho(r)]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant

$E_H[\rho(r)]$: Le terme de Hartree

$E_{xc}[\rho(r)]$: L'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique

$V_{ext}[\rho(r)]$: Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$

L'équation de Schrödinger résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle; i=1, \dots, N \quad (\text{I-37})$$

Ou le potentiel effectif est de la forme:

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} \quad (\text{I-38})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par les fonctionnelles dérivées:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-39})$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-40})$$

Il faut penser à la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure écuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage du temps de comparaison des méthodes post-HF

Dans l'expression du Hamiltonien de **Kohn-Sham**, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation.

I.6. Approximation de la densité locale (LDA) :

Il est consisté à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes c'est l'approximation LDA [35] quia été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn-Sham. L'idée de cette L'approximation LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme quantité locale définie en un point r, dépendent faiblement des variations de la densité autour de même point r, Cette approximation est la base de toutes les fonctionnelle d'échange corrélation modernes, Pour recevoir de l'énergie de liaison dans cette approximation :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (\text{I-41})$$

En utilisant le principe de Spin, vous écrivez une énergie de liaison d'échange avec:

$$E_{xc}^{LSDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)) dr^3 \quad (\text{I-42})$$

Notez que l'énergie d'échange –corrélation est divisée en deux parties :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (\text{I-43})$$

En utilisant des unités atomiques telle que :

$$\text{L'échange d'énergie est } \epsilon_x = \frac{-0.45}{r_s} \text{ et } \rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1}$$

$$\text{L'énergie de liaisons est } \epsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$$

Pour calculer la densité des électrons, ils sont ajoutés à toutes les orbitales occupées, c'est-à-dire :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-44})$$

En particulier, l'approximation LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés.

I.7.Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale pour résoudre cette problème ont été développées les méthodes dites GGA[36] (*Generalized gradient approximation*), En d'autres termes, le résultat qu'on obtient à partir de la LDA est réassemblé sous la forme d'une série de messages de Taylor dans un gradient général.

Donc (échange –corrélation) d'énergie dans l'approximation du gradient généralisé prend la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) = \int F_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{I-45})$$

Avec:

$F_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow)$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition) telle que la fonction $F_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ existe de nombreuses paramétrisations en GGA; l'approximation GGA qui amène une meilleure précision.

Chapitre II :

Méthode de calcul

II.1. Technique de résolution :

II.1.1. Théorème de Bloch :

La **Théorème de Bloch**[37] (1928) est un outil vigoureux pour l'étude du comportement des électrons dans les solides parce qu'il fournit une grande simplification pour décrire leurs fonctions d'onde pour les structures périodiques. Essentiellement, le but principal de ce théorème est de séparer le problème de l'expression des fonctions d'onde en deux parties : une qui est répétée dans chaque cellule unitaire et une autre qui décrit le comportement global. La théorie de Bloch s'applique aux fonctions d'onde des électrons à l'intérieur d'un cristal et repose dans le fait que le potentiel de Coulomb dans un solide cristallin a la périodicité du réseau. En effet, la fonction énergétique potentielle, $V(\vec{r})$, dans l'équation de Schrödinger devrait être de la forme :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (\text{II -46})$$

Où \vec{R}_n représente un vecteur de translation arbitraire du réseau cristallographique

$$\vec{R}_N = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (\text{II -47})$$

($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont les vecteurs de réseau d'unités).

La théorie de Bloch établit que la fonction d'onde $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ d'un électron dans un cristal, obtenu du Schrödinger indépendant du temps Eq.(I-2) peut être formulé comme le produit d'une onde plane et d'une fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ qui a la même périodicité que la grille,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II -48})$$

Où

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (\text{II -49})$$

Il est important de garder à l'esprit que le théorème de Bloch est vrai pour toute particule se propager dans un treillis et ne fait aucune hypothèse concernant la force du potentiel.

Les fonctions d'onde électronique de la forme d'Eq. (II -48) sont appelées fonctions Bloch. Notez que bien que les fonctions Bloch ne soient pas elles-mêmes périodiques, en raison de la composante d'onde plane dans Eq. (II -48), la fonction de densité de probabilité $|\psi_{\vec{k}}|^2$ a la périodicité du réseau, comme on peut facilement le voir. Une autre propriété intéressante des fonctions d'onde dérivée du théorème de Bloch est la suivante

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II -50})$$

On peut comprendre que cette propriété est une conséquence directe des Eqs.(II -48) et (II -49).

II.1.2. La zone de Brillouin :

De point de vue mathématique et physique du solide, on appelle les zones de Brillouin [38] développée par le physicien Léon Brillouin, toute zone qui a une spécificité importante des structures cristallines. Il est quelque peu difficile suivre la construction et l'illustration des zones de Brillouin pour un treillis tridimensionnel. Il est beaucoup plus facile suivre la construction des zones de Brillouin pour un treillis bidimensionnel.

La première zone de Brillouin est l'ensemble de points qui sont plus près du point que le plan de Bragg de n'importe quel point. En d'autres termes on peut atteindre les points l'un des autres dans la première zone de Brillouin d'un point de treillis sans croiser le plan de Bragg de n'importe quel d'autre point dans le treillis. L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description des ondes de Bloch, dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone.

La deuxième zone de Brillouin est l'ensemble des points pouvant être atteint depuis l'origine en croisant $n - 1$ plans de Bragg.

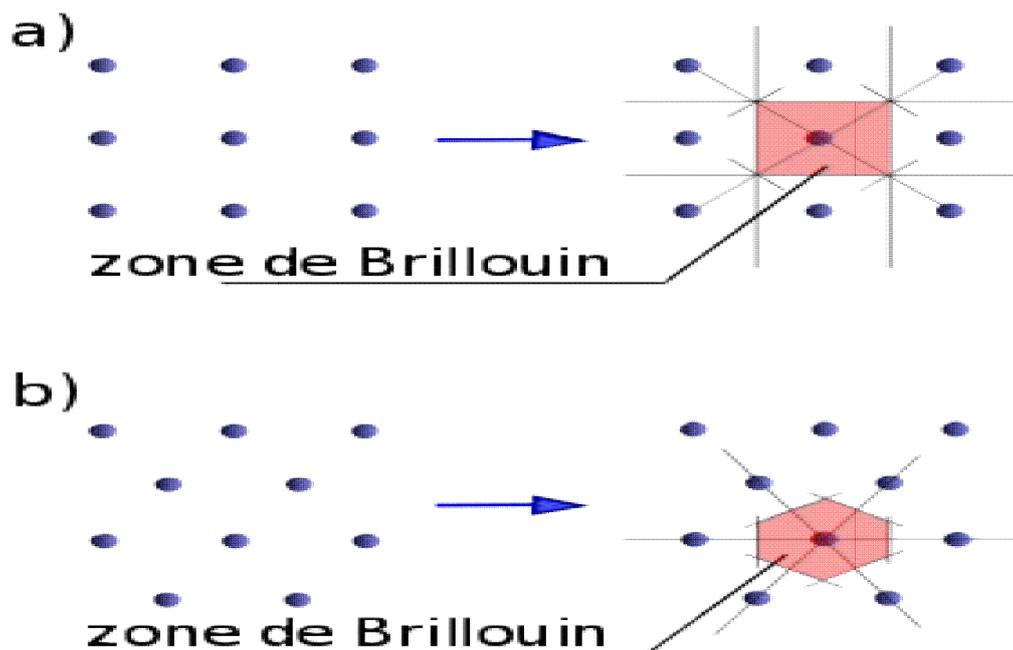


Figure (II -1) : les Zones de Brillouin

Les zones peuvent facilement être déterminées de leurs définitions.

II.2. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

Avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

II.2.1. les ondes planes :

En physique, une onde plane est un cas spécifique d'onde ou de champ : une quantité physique duquel la valeur, à tout moment, est constante sur tout plan perpendiculaire à une direction fixe dans l'espace.

Les ensembles de base d'onde plane peuvent être systématiquement complétés sans le danger d'une surabondance qu'elle est une onde dont les fronts d'onde sont des plans infinis, toutes perpendiculaires à une même direction de propagation désignée par le vecteur \vec{n} . Les ondes planes peuvent être considérées comme une base de grille dans l'espace de moment, justifié par le théorème de Bloch [37]. En tant que tels, ils s'étendent sur l'ensemble de l'espace réel et sont donc notamment adapté pour les conditions limites périodiques dans les calculs à l'état solide.

En prenant par exemple \vec{n} dans la direction z , alors cette onde ne dépend pas des coordonnées x et y :

$$\mathbf{u}(x, y, z, t) = \mathbf{u}(z, t) \quad (\text{II-51})$$

Ainsi, la grandeur mesurée et ne dépend pas du point de mesure. Elle dépend uniquement du temps t .

II.2.2.L'approximation Muffin-Tin :

L'approche Muffin-Tin[39-40] a été présentée par John C. Slater [41] ; cette L'approximation de la boîte à muffins est une approximation de la forme des puits potentiel dans un réseau de cristal. Il est le plus souvent utilisé dans les simulations mécaniques quantiques à fin de déterminer la structure de bande électronique dans les solides. La méthode des ondes planes augmentées (APW) est une méthode qui utilise l'approximation du muffin-tin. Cette méthode estime les états d'énergie d'un électron dans un réseau cristallin. L'approximation de base réside dans le potentiel dans lequel le potentiel est supposé être sphérique symétrique dans la région du muffin-tin et constant dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde (les ondes planes augmentées) sont construites par des solutions de correspondance de l'équation de Schrödinger dans chaque sphère avec des solutions d'onde plane dans la région interstitielle, et des combinaisons linéaires.

II.2.3.La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

II.2.3.1.Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW) :

L'article de Slater en 1927[42,43], expose la méthode les ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Wave), ensuite la méthode est développée par Anderson [44] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron.

Slater a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) qui sont similaire à ceux que dans un atome isolé. Certainement, ils présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère «Muffin-Tin» MT de rayon R_α , alors que les électrons qui sont loin du noyau considérés comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse.

Pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin » on utilise cette méthode APW qui est basée sur l'approximation « Muffin-tin ».

II.2.3.2.Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW) :

L'idée de cette méthode (APW) et cette approximation MT est que la cellule primitive est partagée en deux types de régions, illustré sur la figure (II -2).

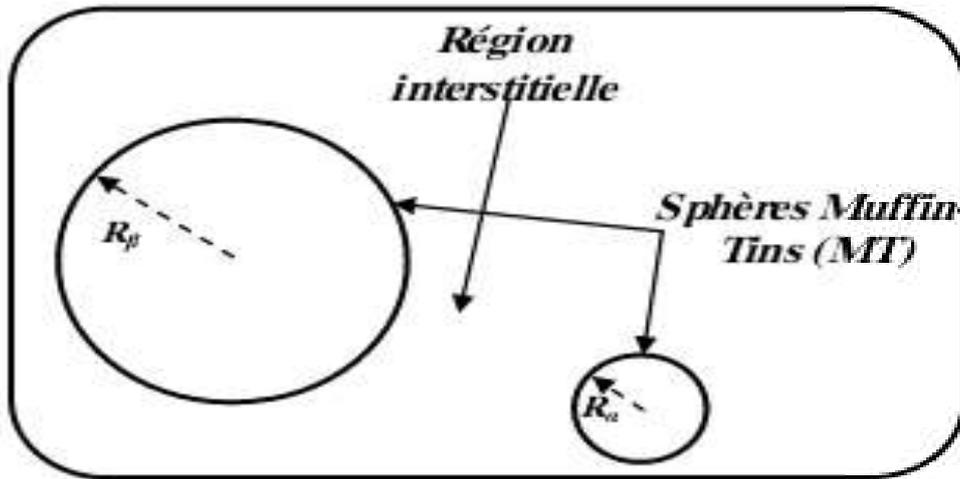


Figure (II -2) : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT» : les sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

- La première région décrit des sphères «Muffin-Tin» (MT) [45] concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α , qui dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées ; à cause qu'il comprend à la fois les noyaux et les électrons lui sont étroitement.
- La seconde région décrit une région interstitielle restant entour les sphères MT et comprend des électrons faiblement liés aux noyaux, où le potentiel est lisse ou varie très lentement.

Dans lesquelles sont utilisées deux catégories des fonctions de base :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région 1).
- Des ondes planes pour la région interstitielle (région 2).

Alors la fonction d'onde est définie dans les deux régions sphérique et interstitielle qu'est écrite sous la forme suivante :

$$\varphi(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{array} \right\} \quad \text{(II -52)}$$

Avec :

$\varphi(r)$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

U_l : La fonction radiale.

Y_{lm} : L'harmonique sphérique.

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

\vec{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

\vec{K} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin.

\vec{r} : Les positions à l'intérieur des sphères α et β

R_α, R_β : Les sphères Muffin tin α et β .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II -53})$$

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

E_l : est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II -53) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère [46] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_1 + E_2)rU_1U_2 = U_1 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_2 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II -54})$$

U_1, U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\vec{r})$ à la surface de la sphère M.T, Les coefficients A_{lm} sont répartis en coefficients C_G , pour les ondes plates dans la région interstitielle, les coefficients d'énergie E_l sont appelés coefficients variationnel.

Dans la méthode APW après les calculs algébriques nous obtenons :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r)} \sum_G C_G j_l(|k + g|R_\alpha) y_{lm}^*(k + g) \quad (\text{II -55})$$

Les fonctions individuelles étiquetées par \mathbf{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des plans augmentés (APW_s).

Les fonctions APW_s sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW subit quelques difficultés liées à la fonction $U_l(r)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II -55). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(r)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce

problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [46] et par Andersen [44]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $U_l(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

II.2.4.1. Historique et le principe de La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode APW développée par Andersen [47, 48], Koelling et Arbman [49] basé sur l'idée de Marcus, qu'elle constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins.

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. Concernant cette méthode, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (II -53) et la fonction $U_l(r)Y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II -56})$$

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

$$\varphi(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{array} \right\} \quad (\text{II -57})$$

Alors :

B_{lm} : sont les coefficients qui correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions LAPW_s sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW_s sont mieux adaptées que les fonctions APW_s. Si l'énergie E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW_s. Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [47] où la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_l) \dot{U}_l(r, E_l) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II -58})$$

$O(E - E_l)^2$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, mais le calcul perd sa précision par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement. Alors les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont respectivement $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$.

II.2.4.2. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

On peut les résumer en quelques points :

- Dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande. Alors que, dans la méthode LAPW, les énergies des bandes sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.
- le paramètre d'énergie dans l'APW est prié fixe au lieu d'être variationnel au contraire de les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c.-à-d. suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales.

II.2.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

II.2.5.1. Le principe de la méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [50] présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême ; qui combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge.

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «Full-Potential».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui se développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II -59})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k \rho_k(r) e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-60})$$

II.3. Détermination des fonctions de base :

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions de base sont des ondes planes dans la zone interstitielle et fonction radiales à l'intérieur des sphères avec la condition que les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U_l'(r)$ sont continue à la limite de sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes.

Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer:

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

Les conditions aux limites fournissant un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire χ_{\max} et pour représentation de cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon RMT. Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_{MT} G_{\max} = \chi_{\max}$.

II.3.1. Les fonctions de base non relativistes :

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-53})$$

Où $V(r)$ est la partie radiale de l'harmonique du réseau pour $\ell=0$. La condition aux limites $U_l(r)=0$ ayant été imposée

La dérivée par rapport à l'énergie pour une énergie de linéarisation E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l'(R) \quad (\text{II-56})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II-63})$$

U_l est solution homogène de l'équation inhomogène (II.61) de la forme $hU - EU = U$

En utilisant la condition de normalisation (II.62), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l^2(r) dr = 0 \quad (\text{II.64})$$

La fonction $U_l(r)$ est normalisée,

$$N_1 = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (\text{II.65})$$

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

$$R_{MT}^2 \left[U_l'(R_{MT}) \dot{U}_l(R_{MT}) - U_l(R_{MT}) \dot{U}_l'(R_{MT}) \right] = 1 \quad (\text{II-66})$$

Avec :

$$U_l'(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_l(E, r) \equiv (U_l(E, r) / \partial E) \quad (\text{II-67})$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions U_l et \dot{U}_l avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme:

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II-68})$$

II.3.2. Les fonctions de base relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électrons est limitée par le cut-off dans l'espace des K[51].

La modification relativiste consiste à remplacer (II.68) et (II.67) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon[52](voir aussi Rosicky[53], Wood et Boring[54], Takeda[55], Macdonald et al.[56]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être ultérieurement.

$$H_D = Cap + (\beta + 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II-69})$$

Avec les deux matrices α et β

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-70})$$

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT est écrite comme suit:

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k & \chi_{k\mu} \\ -if'_k & \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-71})$$

Ou K est le nombre quantique relativiste donné par i et j.

Représente l'operateur de spin (la coordonnée radiale a été supprimée).Koelling et Harmon ont introduit une nouvelle fonction.

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II-72})$$

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V)$$

Ou g'_k la dérivée radiale de g_k , C est la vitesse de la lumière et m est la masse. On réécrit la solution au niveau de l'énergie E, avec les nombres quantique habituels lm tout en négligeant le terme spin orbite:

$$\Phi_{lms} = \left[\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma.L \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{II-73})$$

Ou χ_s est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spinbas).Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes, Louks[57]définit les fonctions suivantes : $P_l = r g_l$ et $Q_l = rc\phi_l$

Alors :

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II-74})$$

$$Q'_l = \frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II-75})$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[i(i+1) + 1 - (2z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2z/c)} \quad (\text{II-76})$$

le terme de spin-orbite est alors ajouté à l'équation (II.74).La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste, soit:

$$P'_l = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II-77})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II-78})$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces memes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et les éléments de matrice. Ainsi, la quantité

U^2 est remplacée dans l'équation (II.) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant à la limite de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composant g_l et sa derive.

II.3.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

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

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

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad (\text{II-79})$$

Avec: $K_n = K + K_n$

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

$$\phi(k_n) = \sum \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-80})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de cellule, K le vecteur d'onde et K_n un vecteur du réseau réciproque.

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

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

$$\phi(k + R_{MT}) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_{MT}) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_{MT}) \quad (\text{II-81})$$

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

$$\begin{aligned} A_{lm}(k_n) &= 4\pi R_{MT}^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{lm}(k_n) a_l(k_n) \\ a_l(k_n) &= \frac{U(d/dr) j_l(k_n R_{MT}) - (d\dot{U}_l/dr) j_\ell(k_n R_{MT})}{R_{MT}^2 \left[(dU_l/dr) \dot{U} - U_l \left(d\dot{U}_l/dr \right) \right]} \\ B_{lm}(k_n) &= 4\pi R_{MT}^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \\ b_l(k_n) &= \frac{(dU_l/dr) j_l(k_n R_{MT}) - U_l(d/dr) j_l(k_n R_{MT})}{R_{MT}^2 \left[(dU_l/dr) U_l - U_l (d\dot{U}_l/dr) \right]} \end{aligned} \quad (\text{II-82})$$

et, compte tenu de l'équation (II.65), (II.82) devient :

$$\begin{aligned}
 A_{lm}(k_n) &= 4\pi R_{MT}^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\
 B_{lm}(k_n) &= 4\pi R_{MT}^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad \text{(II-83)} \\
 b_l(k_n) &= [U_l' J_l(n) - U_l j_l'(n)]
 \end{aligned}$$

Ou $J(K_n R_{MT})$ est remplacé par $i_l(n)$

Cette procédure dans la méthode APW.

II.4.Représentation de la densité de charge et du potentiel :

Le succès de la méthode LAPW est le choix de représenter les fonctions d'ondes dans les deux régions, et sa flexibilité dans le fait que ces fonctions d'ondes ont une variation rapide. Par conséquent, la densité de charge et le potentiel doivent avoir la même flexibilité. Cependant, une application directe fournit un nombre excessif de paramètre à stocker.

L'utilisation de symétrie réduit ces conditions de stockage et elle est exploitée suivant trois manières:

- 1-Dans la sphère la densité a la symétrie des sites atomique.
- 2-en dehors de la sphère la densité a la symétrie du groupe d'espace.
- 3-La densité est une quantité réelle.

Selon les trois définitions citées-ci-dessus, ceci mène à employer des harmoniques de réseau à l'intérieur des sphères et des étoiles dans les régions interstitielles.

II.4.1.Les harmoniques des réseaux:

Les harmoniques du réseau, K sont employés pour représenter la sphère et sont référenciés au centre d'eux .Par conséquent, K est construit en utilisant la symétrie des sites atomiques:

$$K_{\nu, \alpha}(r - R_{\alpha}) = \sum C_{\nu, m}^{\alpha} Y_{lm}(r - R_{\alpha}) \quad \text{(II-84)}$$

Ou α est l'atome centré à la position R_{α} .Les $C_{\nu, \alpha}$, sont des coefficient requis orthogonaux et peuvent être déterminés avec la fait que les harmonique de réseau soient réels et invariables sous les rotations correspondants à la symétrie de sites atomiques.

II.4.2.Les étoiles :

Les étoiles, φ , sont données par:

$$\varphi_s = \frac{1}{N_0} \sum_R e^{iRG.(r-t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \Phi_m e^{iRG.r} \quad \text{(II-85)}$$

Ou R sont les composants de rotation des opérations du groupe d'espace. N0 et ms sont respectivement les nombres des opérations de groupe d'espaces et d'ondes planes indépendantes dans l'étoile. Les facteurs de phase, ϕ , assurent que l'étoile a une symétrie complète de réseau. Il faut noter que les étoiles sont orthogonales,

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3 r \varphi_s^* \varphi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{II-86})$$

Ou Ω est le volume de cellule unitaire.

II.4.3. Le potentiel de coulomb:

Le potentiel de coulomb $V_c(r)$ dans l'équation de Kohn-Sham est la somme du potentiel nucléaire et celui de Hartree, et relié à la densité de charge via l'équation de poisson:

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-87})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. Hamann [58] et Weinert[59] ont résolu ce problème et adopté la méthode de pseudo-charge. Cette méthode est basé sur deux observations:

*La densité de charge est continue. Ces derniers varia rapidement dans les sphères et sa variation dans la région interstitielle est lente.

*Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipole de la charge à l'intérieur de la sphère

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II-89})$$

Les ondes planes e sont calculées à partir de la fonction de Bessel:

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_l i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II-90})$$

Ou r est la coordonnée radiale, r la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-91})$$

Le potentiel interstitiel V_a être trouvé directement par intégration de l'équation(II.) et il est la forme:

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II-92})$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r^{-l}}{r} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-93})$$

II.3.4. Le potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel ou il est heureusement diagonal. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de fourier

La formule de wigner pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant:

$$V_{xc} = -\rho^{-1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{1 + 12.57\rho^{1/3}} \right] \quad (\text{II-94})$$

II.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [60] Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l pour calculer toutes les bandes d'énergie n'est pas suffisant, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [61] et les métaux de transition [62].

Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix : soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.5.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [63] a donné ces orbitales, notées "LO" sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\varphi(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, \dot{E}_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) \end{array} \right\} \quad r > R_\alpha \quad r < R_\alpha \quad (\text{II-95})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un 'l' et un 'm' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.5.2. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. **Sjosted, Nordstrom et Singh [64]** ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée "LAPW+lo" et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixées ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base "LPAW+lo" est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivant :

* Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\varphi(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot r} \\ \sum A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) \end{array} \right\} \quad \text{(II-96)}$$

* Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ [A_{lm} U(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \end{array} \right\} \quad \text{(II-97)}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+Lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+Lo et le reste avec une base LAPW[65].

Chapitre III :

Résultats et
Discussions

III.1. Etude par WIEN2K des composées ScX (X= N, P)

Dans notre travail, les propriétés structurales et électroniques ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation de gradient généralisé GGA (Perdew et Wang).

III.1.2. Structure cristalline :

Les matériaux ScX (X= N, P) ont attiré récemment beaucoup d'études théoriques et expérimentales à cause de leurs applications technologiques mentionnés dans l'introduction.

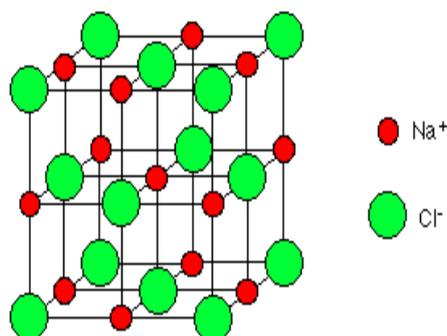
Les matériaux étudiés se cristallisent en deux phases cubiques telles que le chlorure de sodium NaCl la phase B1 qui appartient au groupe d'espace Fm 3m (n°225). Sous l'effet de la pression hydrostatique, le composé subit une transition de phase en structure du chlorure de césium CsCl la phase B2 à un groupe d'espace Pm3m (n°221)

III.1.2.1. structure chlorure de sodium (NaCl) :

Les travaux précédents des chercheurs montrent que la phase B1, c'est la phase la plus stable, ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure, placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à face centrée (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome Cl aux positions $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, comme on peut le voir sur la figure (III.1). On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes :

$$\text{Cl} : (0, 0, 0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

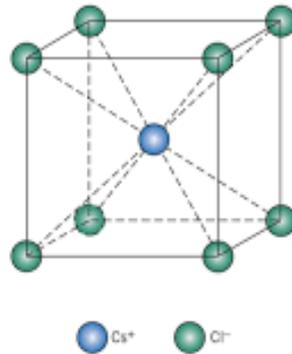
$$\text{Na} : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (0, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, 0)$$



Figure(III-1) : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1)

III.1.2.2. Structure chlorure de césium (CsCl) :

La structure chlorure de césium c'est la phase B2 est représenté sur **la figure (III-2)** La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espace opposée, donc le nombre de coordination est huit. En plus on définit cette phase comme étant cube qui contient des ions R^- au sommet et un ion N^+ au centre de ce cube,



Figure(III-2) : Structure de type chlorure du caesium (CsCl)

III.1.3. La configuration électronique d'élément étude (ScP) :

Symbole	Z	Configuration électronique
SC	21	$[Ar] 3d^1 4s^2$
N	7	$[He] 2s^2 2p^3$
P	15	$[Ne] 3s^2 3p^3$

Tableau III.1 : La configuration électronique

III.2. La structure du code WIEN2K :

Les simulations numériques permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques des matériaux, parmi ces méthodes on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui a utilisé pour calculer les paramètres structurales et électroniques. Cette méthode est introduite dans le code wien2k qui est développé par **Peter Blaha** et **Karlheinz Schwartz**[66-67] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de **Vienne** (Autriche). Ce code a été partagé pour la première fois en 1990. Wien2k [68] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (III.3), le calcul se fait en trois étapes :

III.2.1. L'initialisation :

La création du fichier case.struct qui contient le paramètre de réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.

- **NN** : Calcul de la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiquée pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin-tin.
- **LSTART** : pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation.
- **SYMMETRY** : génération et vérification des opérations de symétrie spatiale.
- **KGEN** : génère des points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.
- **DSTART** : calcul de la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques.

III.2.2. Le cycle auto cohérent (SCF) :

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la préparation du cycle auto cohérent (SCF), qui se fait avec un script des programmes comme suit :

- **LAPW0** : calcule le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.
- **LAPW1** : calcule les valeurs et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : calcule la densité de charge de valence.
- **LCORE** : calcule les états du cœur.
- **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

III.2.3. Le calcul des propriétés :

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

- **OPTIMISE** : ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre de réseau et le module de compressibilité.
- **LAPW5** : ce programme génère la densité de charge.
- **TETRA** : ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : ce programme calcule la structure de bandes.
- **OPTIC** : calcule les propriétés optiques.

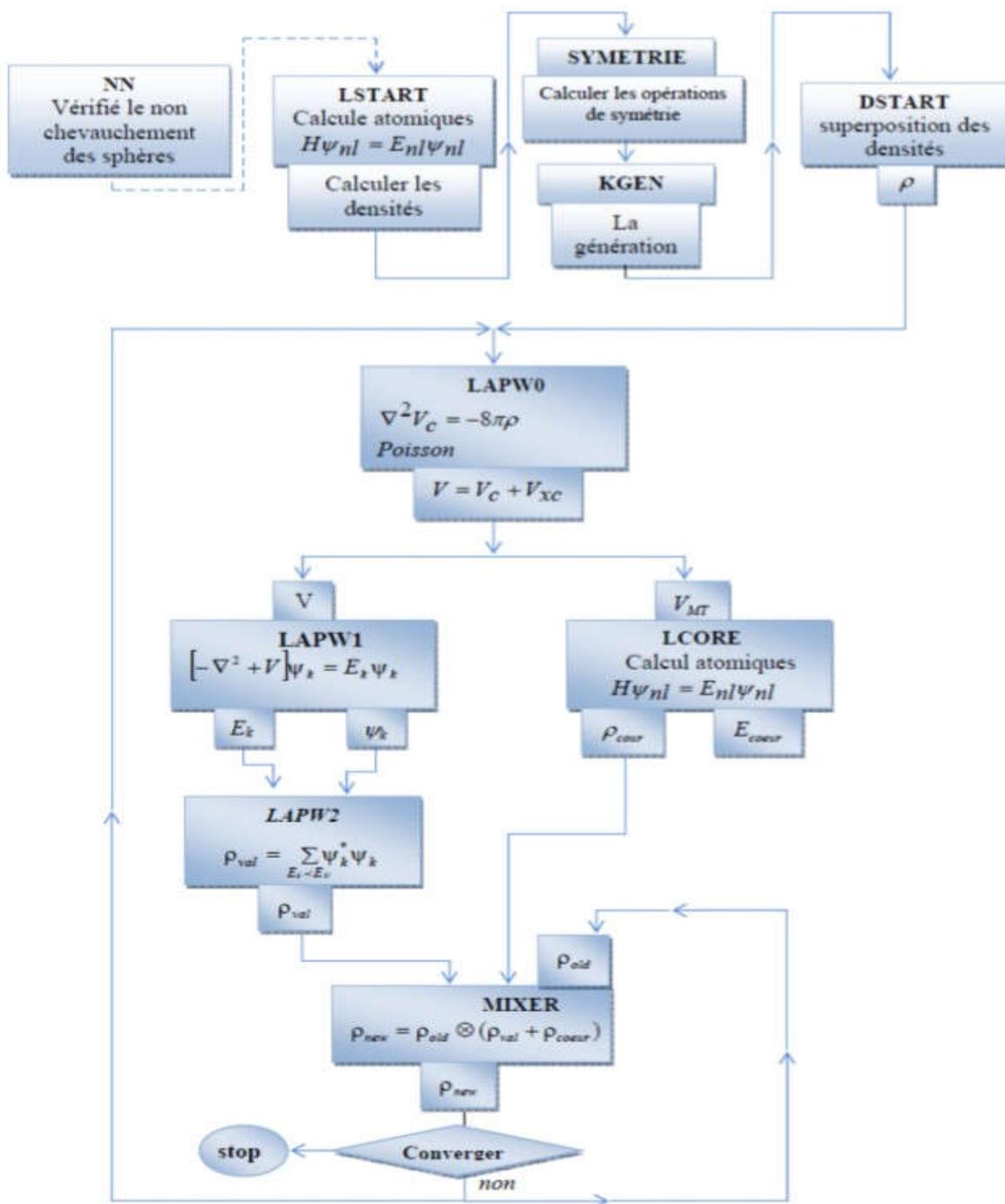


figure (III-3) : Les programmes du calcul auto-cohérent de code Wien2K [69].

III .3.Détails de calcul :

Avant de prédire les résultats, tous les codes ab initio fait un test de convergence à fin de choisir les variables d'entrées et en particulier, dans le code Wien2k, les rayons muffin-tin R_{MT} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important. Les rayons Muffin-tin sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas, ils sont : 2 pour le Sc et 1,8 Bohr pour N et P. La densité d'électrons et le potentiel sont développés en combinaisons des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-tin jusqu'à $l_{max} = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. La variation de l'énergie totale pour les matériaux en fonction de nombre des points (nkpt) donne la bonne convergence dans la zone irréductible de Brillouin qui correspond à $8 \times 8 \times 8$ dans la zone de Brillouin. Le paramètre $R_{MT} K_{max}$ (RMT est le plus petit des rayons MT et K_{max} est le vecteur d'onde de coupure des ondes planes qui contrôle la taille des base) est de valeur $R_{MT} K_{max} = 8$.

III .3.1.Les propriétés structurales :

Pour évaluer les différentes propriétés de l'état fondamental, il nécessite d'abord de calculer les propriétés structurales des composés étudiés, ici dans notre travail on a basé sur les matériaux ScN et ScP dans la phase B1 (NaCl) on a utilisé l'approximation GGA. Nous avons effectué un calcul auto-cohérent pour déterminer la constante de réseau d'équilibre (a), le module de compression (B) et sa dérivée en pression (B_0').

Le calcul des différentes énergies qui correspond à plusieurs volume autour de la valeur expérimentale des matériaux étudiés donne une courbe de la minimisation de l'énergie en fonction de volume ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [70] donnée par :

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] + cst \quad (III.98)$$

Où B_0 et B_0' sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(a)$ et le module de compression B est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad (III.99)$$

Le tableau (III.2) montre les paramètres structuraux obtenus par cette méthode. On remarque que la constante de réseau d'équilibre (a), et le module de compression (B) et sa dérivée en pression (B_0') sont proches avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux pour ScN et ScP.

Matériau	propriétés	Expérimental	Nos calculs	Autres calculs
ScN				
B1	a (Å)	4.501 ^a	5.3233	4.52 ^b , 4.44 ^c
	B (GPa)	182 ± 40 ^a	215.1589	201.5 ^b , 201 ^d
	B_0'	–	4.2195	3.89 ^b , 3.31 ^d
ScP				
B1	a (Å)	–	6.2553	5.32 ^b , 5.307 ^e
	B (GPa)	–	104.0571	99.27 ^b
	B_0'	–	3.8662	3.58 ^b

Tableau (III.2) : La constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivé

^aRef. [71], ^b Ref. [72], ^c Ref. [73], ^d Ref. [74], ^e Ref. [75].

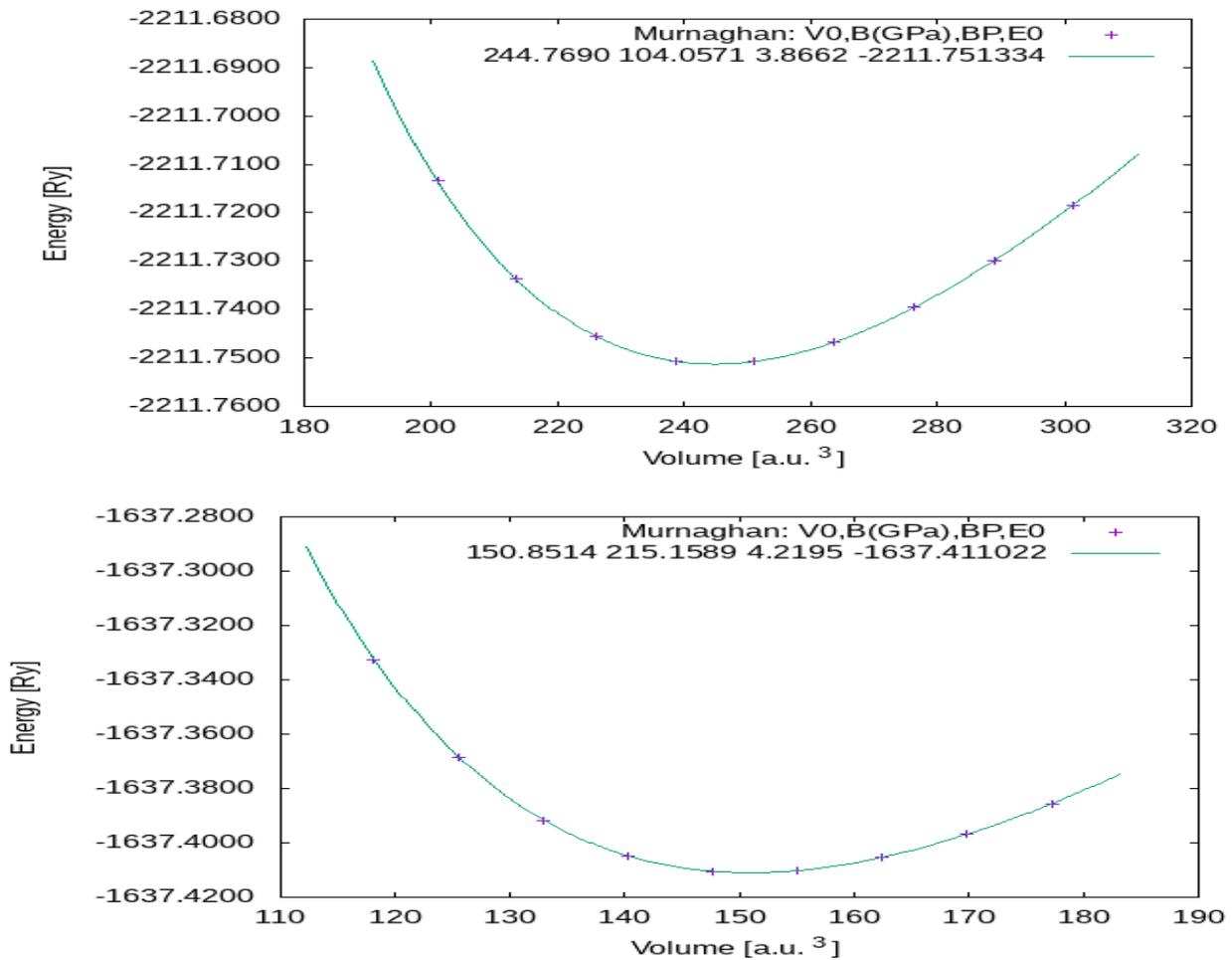


Figure (III-4): La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ScN et ScP.

III .3.2.Les propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques de ScN et ScP sont exposés en termes de structure de bande et densité des états (DOS). Dans un solide cristallin les atomes sont arrangés périodiquement avec chaque atome présenté par des niveaux d'énergie bien définis associé par des fonctions d'ondes. Dans l'espace réciproque, on appelle bandes d'énergie, les niveaux des atomes qui sont proches les uns des autres et regroupés en bandes. On a trois bandes d'énergie, deux sont permise et séparé par un gap appelé bande interdite qui est non permise.

Les résultats obtenus par les expérimentateurs ou bien les simulateurs des écarts de la bande interdite, pour les composés ScN et ScP dans la phase B1. Notre calcul des bandes d'énergies ne montre pas un gap parce que on a utilisé l'approximation GGA par contre d'autre calcul avec le même code pu trouver un gap près de l'expérimental car le potentiel utilisé est mbj ; Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [76], a été récemment publiée par Tran et Blaha [77]. Il s'agit du potentiel mBJ (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémente dans la dernière version du code Wien2k. Tran et Blaha [78] ont

testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [79] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte.

Les composés ScN et ScP sont des semi-métaux avec un gap entre les bandes d'énergies de valence et de conduction dans la structure de bande. .

La structure des bandes peut être explorée plus en détail par le DOS. Les états DOS fournis ici sont la densité totale et partielle figurés dans les figures (III.4) et (III.5). On voit que les atomes qui contribuent principalement dans la première bande qui apparaît de la gauche c'est les atomes de N et P, et par les états de p dans les deux composés ScN et ScP. La bande suivante en dessous du niveau Fermi provient des états de l'atome Sc, et par les états mixtes s et p.

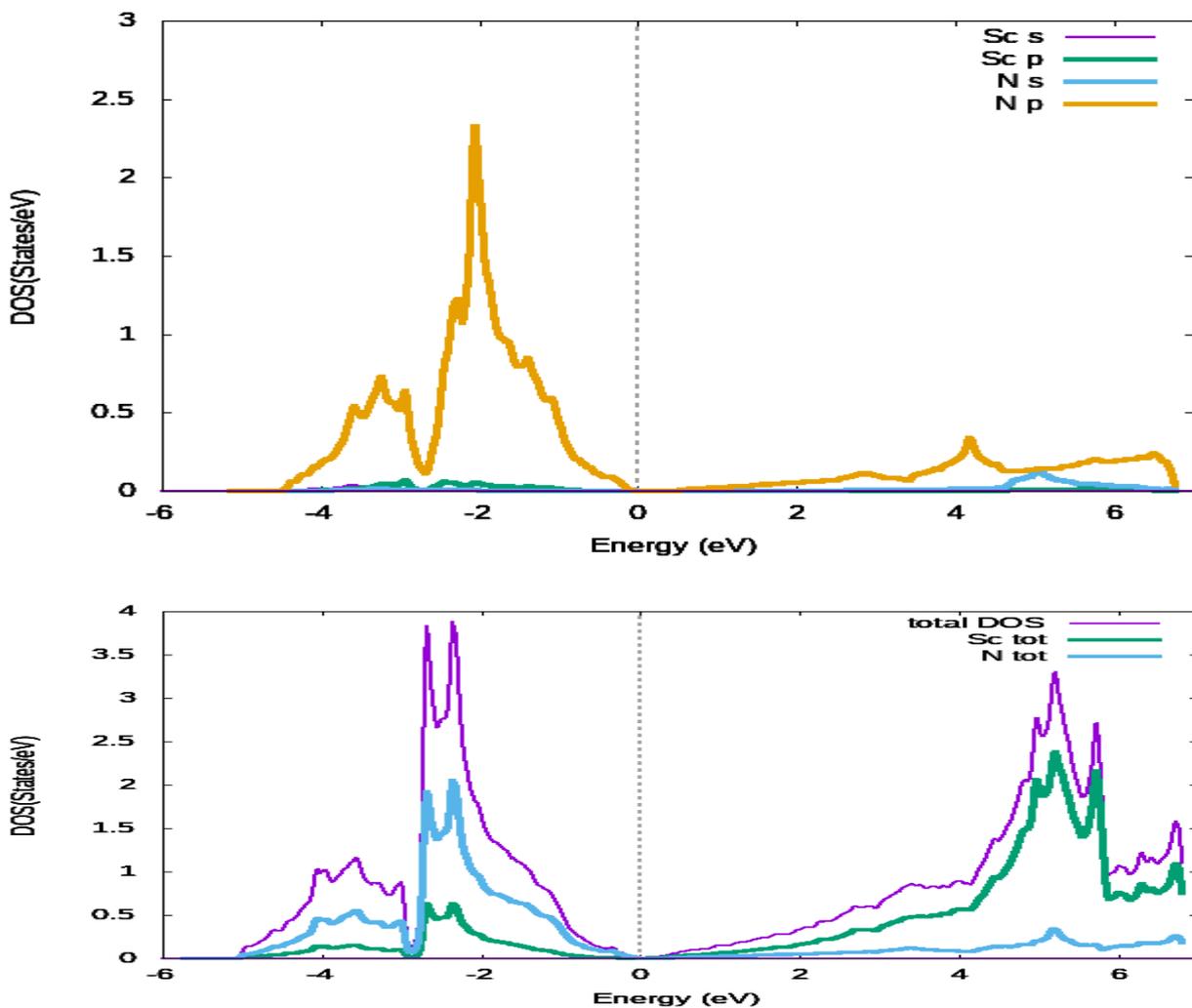


Figure (III-5): Densité d'états partielle et totale du composé ScN.

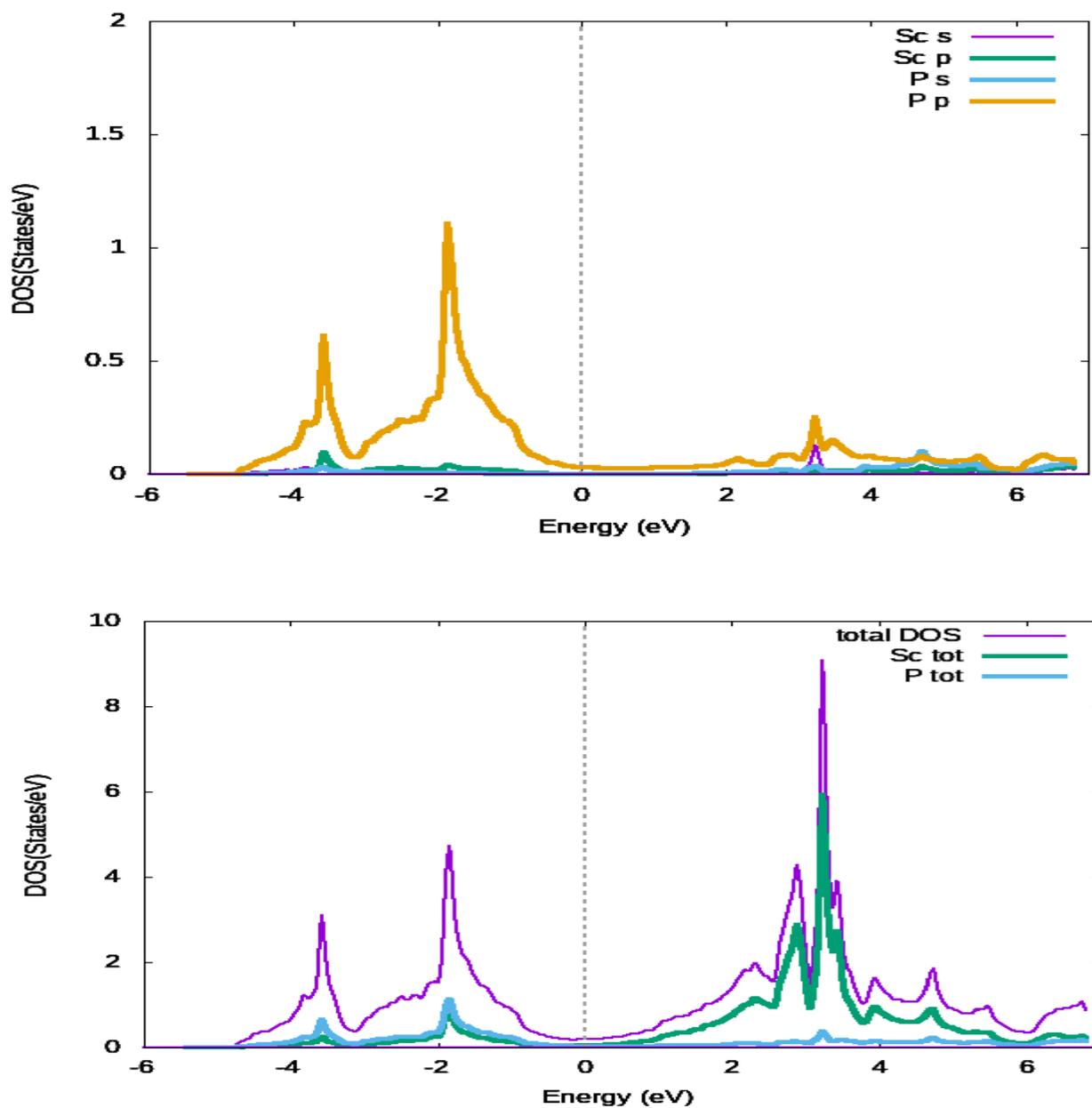


Figure (III-6): Densité d'états partielle et totale du composé ScP.

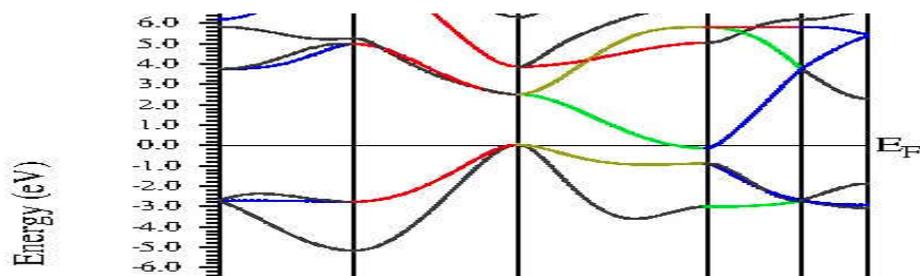


Figure (III-7): La structure de bande de composé ScN.

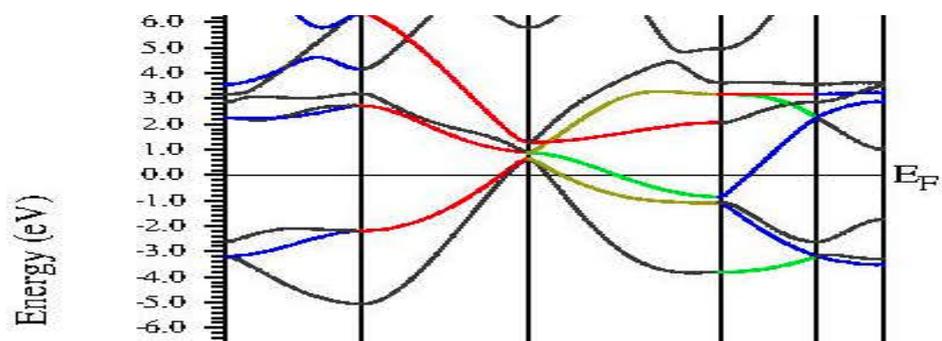
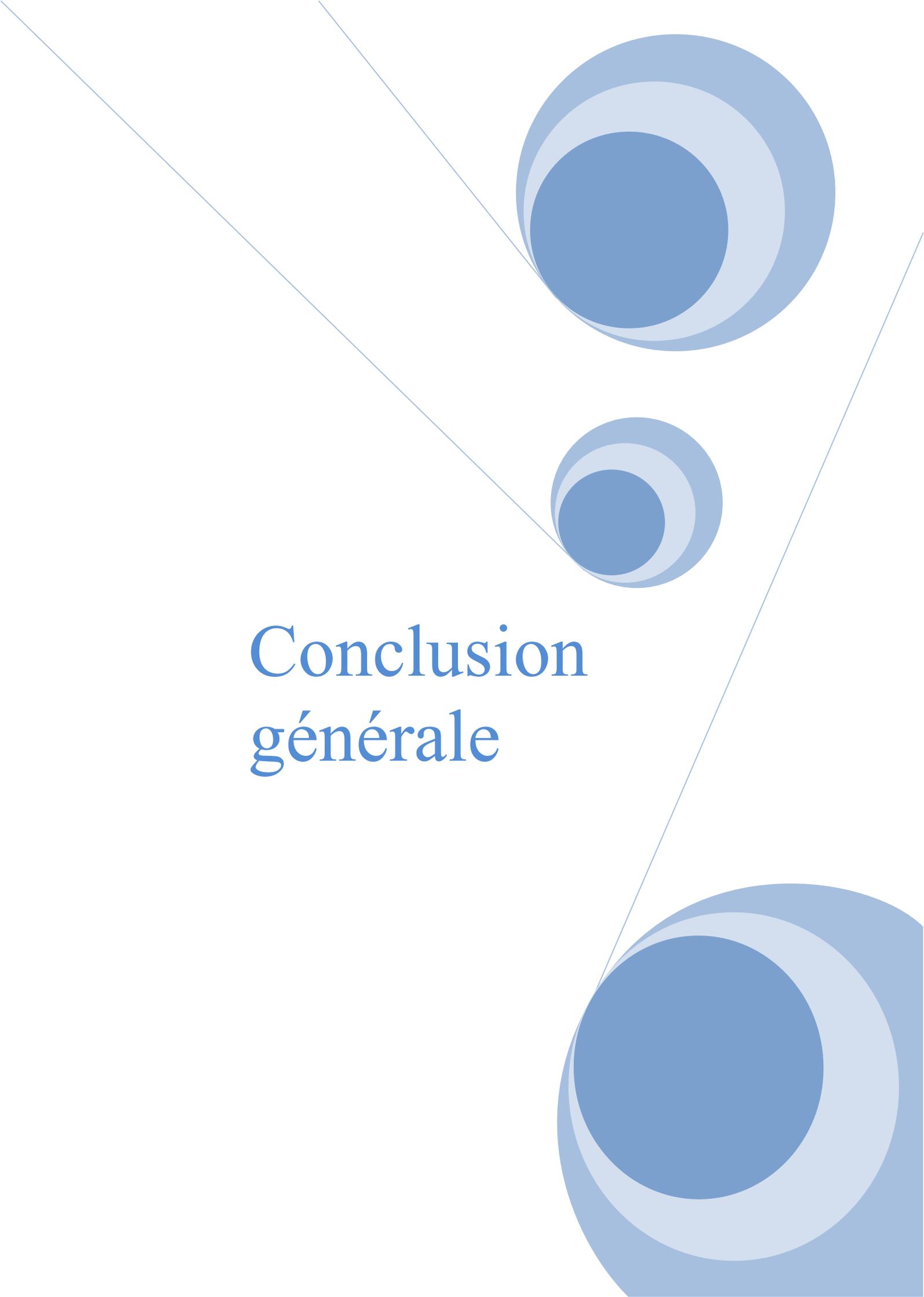


Figure (III-8): La structure de bande de composé ScP.

The image features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings of different shades of blue. These circles are arranged in a vertical line, with the largest at the top and bottom, and a smaller one in the middle. Two thin, light blue lines intersect at the center of the page, forming an 'X' shape that passes through the circles.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail est réalisé pour le but d'étudier les propriétés structurales et électroniques des composé ScN et ScP qui se cristallise dans la structure NaCl et CsCl.

Le calcul a été effectué en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel totale (FP-LAPW), implanté dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Nous avons calculé Le paramètre de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par la variation de l'énergie totale en fonction du volume, la comparaison des valeurs obtenus sont proches d'autres calculs.

Nous avons aussi étudié les structures des bandes et les densités d'états totales et partielles des composés ScN et ScP dans la phase B1. On voit que les atomes qui contribuent principalement dans la première bande qui apparaît de la gauche c'est les atomes de N et P, et par les états de p dans les deux composés ScN et ScP. La bande suivante en dessous du niveau Fermi provient des états de l'atome Sc, et par les états mixtes s et p.

Bibliographie et Références:

- [1]. E. Schrodinger, Ann. Physik 84, 361 (1926).
- [2]. N. Bohr. Phil. Mag. I, 26:857 (1913).
- [3]. N. Bohr. Phil. Mag. I, 26:857 (1913).
- [4]. W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 1253-1266 (1999).
- [5]. C.J. Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004)
- [6]. J. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [7]. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [8]. V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [9]. W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [10]. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136.864 (1964).
- [11]. R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [12]. Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [13]. J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [14]. R.J. Angel, High-Pressure Crystallography, « Some practical aspects of studying equations of state and structural phase transitions at high pressure », p. 21-3.
- [15]. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [16]. M. MA, 1984. G. Silk : Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord,
- [17]. V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [18]. Samir Matar, Approches Monoélectroniques, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [19]. F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [20]. S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).

- [21]. X. Blase, DFT- les fondements, Ecole Semat (2000).
- [22]. Richard M. Martin, electronic structure Basic Theory and practical methods, Cambridge University Press (2004).
- [23]. Rodolf Pollet, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, Cours M2, Paris sud.
- [24]. Christofer J. Cramer, Essentials of Computational Chemitry 2nd ed, Wiley (2004).
- [25]. ML. Doublet, Les Méthodes Corrélés de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT, Qalern (1999).
- [26]. O.K. Andesen, Phys.Rev, B41, 7892 (1990).
- [27]. ML. Doublet, Qalern (1999).
- [28]. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 864(1964).
- [29]. R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the QuantumMany-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [30]. R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [31]. W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 12531266 (1999) .
- [32]. P. Hohenberg and W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev.B 136 : 864, (1964).
- [33]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.B 864, (1964).
- [34]. W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [35].J.P.Perdew,W.Wang,phys.Rev.B45(13)(1992);P.Blaha,K.schwarz,P.sorantin,S.B. Tricky,Chem.phy.Lett 399(1990).
- [36]. D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 5469 (1980).
- [37].J.M.Martinez-Durat, R.J.Martin-Plma, F.Agullo-Rueda, nanotechnology for micro electronics and optoelectronics .71.34-35. (2006)
- [38].Brillouin,Léon(1930).
- [39]. Adrain P. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford. (1992).
- [40].Duan, Fergg. Guojun, Jin. Introduction to condensed matter physics.1.singapore: world scientific. 238-711.(2005).

- [41]. Slater. J.C Wave function in a perdiodic potential, phy.Rev.51, 10, 846-851. (1937).
- [42]. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [43]. R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [44]. O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, (1975).
- [45]. J.S Slater Wave function in a perdiodic potential, phy.Rev.51:846-851. (1937).
- [46]. D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [47]. S.Blugel et G.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method" (John von Neumann Institute for Computing, 2006)
- [47]. H. C. Hwang, and J. Henkel, Phys. Rev. B 17, 4100 (1978)
- [48]. O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, (1975).
- [49]. D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", J. Phys. F (Metal Phys.) 5 : 2041, (1975).
- [50]. D.Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Klumar Academic Publishers 1994).
- [51]. B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (1990).
- [52]. D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [53]. F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B9, 2971 (1976).
- [54]. J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [55]. T. Takeda, J. Phys. F9, 815 (1979).
- [56]. A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [57]. T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [58].D.R.Hamann,phys,Rev.Lett.42,662(1979).
- [59].M.Weinert.J.Math,Phy.22,2433(1981).
- [60]. O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, (1975).
- [61]. D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).

- [62]. D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [63]. D. Singh, Phys. Rev. B 43,6388 (1991).
- [64]. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [65]. G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [66]. P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [67]. X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [68]. P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, Compt. Phy. Commun, (Wien2K c'est le mis a jour du code Wien).
- [69].AÏDOUNI-KARIM , UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA, « Étude des propriétés Structurales, Électroniques et Élastiques de AIP par la méthode FP – LAPW (code Wien2k) »,p47,(2013).
- [70]. F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [71]. D. Gall, I. Petrov, N. Hellgren, L. Hulman, J.-E. Sundgren, and J. E. Greene, J. Appl. Phys. 84, 6034 (1998).
- [72]. A. Maachou, B. Amrani, and M. Driz, Physica B 388, 384 , (2007).
- [73]. R. W. G. Wyckoff, Crystal Structure, Vol. 1, second edition (Wiley, New York, , p. 86 (1963).
- [74]. N. Takauchi, Phys. Rev. B 65, 045204 (2002).
- [75]. G. Travaglini, F. Marabelli, R. Monnier, E. Kaldis, and P. Wachter, Phys. Rev. B 34, 3876 (1986).
- [76]. A. D. Becke and E R Johnson, J. Chem. Phys. 124 -221101(2006).
- [77]. F. Tran and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102-226401(2009).
- [78]. F. Tran, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens . Matter 19- 196208(2007).
- [79]. A.D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39 -3761(1989).