

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
N° : PH MAT 12/2019



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique des matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: LEMDJAR Meryem

Intitulé

**Effet de contrainte sur les propriétés  
magnétiques de l'alliage MnPt**

Soutenu le 02/07/2019 devant le jury composé de:

Baadji Nadjib	Université de M'sila	Président
Boussendel Abdelmadjid	Université de M'sila	Rapporteur
Allali Djamel	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

# Remerciements

*Avant tout, je remercie **ALLAH** tout puissant qui m'a donné et m'a orienté vers la bonne voie*

*Je remercie, en premier lieu, mon encadreur monsieur **BOUSSENDEL ABDELMADJID** maitre de conférences classe A à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, qui malgré ses nombreuses occupations, à dispenser sans compter son temps et ses conseils pour l'élaboration de mémoire*

*Je tien à remercie les membres de jury, le président monsieur **BAADJI NADJIB** maitre de conférences classe A à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila et l'examineur **ALLALI DJAMEL** maitre de conférences classe A à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Et Je remercie une autre fois le professeur **BAADJI NADJIB** et le professeur **IBRIR MILOUD** pour leur aide et conseils absolus.*

*Je n'oublie pas non plus l'aide des doctorants, en particulier la mention de **DJEMLI AMAR** et **HANNA ABDELKADER** sur leur aide et leurs précieux conseils.  
mes remerciements s'adresse aussi à mes enseignants de département de physique.*

قال الله تعالى: « ولئن شكرتم لأزيدنكم »

بعد حمد الله فاتح أبواب الندى .ومانح أثواب الهدى .

والصلاة والسلام على نبيه محمد الذي بعثه لمن اهتدى .

الى عيون علمتني الحنان وقلب اعطاني الأمان

وإلى من تتسابق الكلمات لتخرج معبرة عن مكنون ذاتها بالمنشجعتني

على طلبالعلم أمياطال الله في عمرها و حفظها

إلى الذي غرس في نفسي الفضيلة و الكرامة و سلحني بالتقوى إلى مصدر ايماني

و كبريانيو قديوتي في هذه الحياة إلى من حلم بهذه الوقفة إلى من أنار لي الدنيا

و تحمل عناء الزمن و قسوته إلى رمز شموخي إلى أئمن ثروة في حياتي إلى

من أراد أن يصنع منى امرأة قوية شامخة مثل الثريا أبي .

إلى كل أفراد عائلتي : إخوتي: عيسى حسن وزوجاتهم وخالد

وأخواتي سعيدة عبير والكتكوتة فاتي **عائلتي الكبيرة** وصديقاتي هدى احلام هاجر مونية سارة وعيشة

و كل دفعة فيزياء المواد -ماستر- 2019 :

و كل من ساعدني من قريب أو بعيد . و الي كل من سقط من ذاكرتي سهوا ولم يكتبه قلمي

إلى اساتذتي الأفاضل من الابتدائي إلى الجامعي أتوجه لهم ببالغ معاني الاحترام فبهم نلنا العلم بإذن الله

إلى كل أساتذة قسم الفيزياء

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل



# Sommaire

Introduction générale	1
Références	2

## Chapitre I Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Introduction	3
I.2 Équation de Schrödinger	3
I.3 Approximation de Born- Oppenheimer	4
I.4 Approximation de Hartree	5
I.5 Approximation de Hartree-Fock	6
I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	6
I.6.1 Théorèmes de Hohenberg – Kohn	7
I.6.2 Les équations de Kohn- Sham (K-S)	8
I.6.3 Solution de l'équation de Kohn Sham	9
I.6.4 Approximation de la densité locale (LDA)	11
I.6.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	12
I.7 Références	12

## Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées

### linéarisées (FLAPW)

II.1 Introduction	13
II.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	13
II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	16
II.3.1 Principe de la méthode LAPW	16
II.4 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$	17

II.5 Construction des fonctions radiales	17
II.5.1 Les fonctions radiales non relativistes	18
II.5.2 Les fonctions radiales relativistes	19
II.6 Le couplage spin orbite	20
II.6.1 Introduction	20
II.6.2 Détermination de $L \cdot \sigma$	21
II.7 Références	22

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1 Introduction	24
III.1 Détail de calcul	25
III.2 Propriétés magnétiques	25
III. 3. Densité d'états DOS	26
III.4 Conclusion générale	29
III.5 Perspectives	29
III.6 Références	30

## Introduction générale

La physique des matériaux a joué un rôle essentiel dans l'histoire de l'humanité. Après l'âge de la pierre, du bronze et du fer, nous sommes aujourd'hui à l'âge des matériaux magnétiques dont la maîtrise a permis l'évolution de l'électronique, de l'informatique et le stockage de données, les communications, etc

Où récemment, les propriétés de la structure magnétique des alliages de manganèse ont suscité un intérêt croissant après la construction d'un type quadrangulaire CuAuIr. La première étude sur la diffraction neutronique chez Casper et Coville sur MnNi en 1959 [1] a été suivie par la détermination de structures magnétiques dans MnPt [2], MnPd [3] et Mn<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub> [4].

Le nombre d'études expérimentales pour les propriétés magnétiques des alliages à bases de manganèse Ils n'y ont pas suffisamment puisque la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et ils sont susceptibles de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

Nous avons utilisé Les méthodes de simulation car joué un rôle particulièrement important. Pour étudier ces caractéristiques électroniques et magnétiques, nous avons utilisé une méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) avec l'approximation GGA. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Cette méthode basée sur la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentées respectivement dans le code de calcul Fleur.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques du MnPt massif. Nous utilisons l'approximation GGA.

Ce mémoire comprend quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode de calcul de la structure magnétique utilisées dans cette mémoire, nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses détails caractéristiques et nous abordons aussi le couplage spin-orbite.

Les détails de nos résultats concernant l'effet de contrainte sur les propriétés magnétiques du MnPt sont exposés dans le dernier chapitre.

On termine par une conclusion où tous les résultats sont mentionnés.

## Références

- [1] J. S. Kasper and J. S. Kouvel, J. Phys. Chem. Solids 11 (1959) 231.
- [2] A. F. Andersen, A. Kjekshus, R. Mollerud and W. B. Pearson, Phil. Mag. 11 (1965) 1245.
- [3] E. Krén and J. Solyom, Phys. Letters 22 (1966) 273.
- [4] J. A. Gonzalo and M. I. Kay, J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 1626.

## Chapitre I

### Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

#### I.1 Introduction

Le domaine de la physique des matériaux est un domaine très large et très important il est basé sur des notions de la mécanique quantique, mais la résoudre de l'équation d'un système solide est très difficile, alors ils ont développé une nouvelle théorie c'est la DFT.

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT), initialement proposée par Hohenberg, Kohn et Sham s'est progressivement développée au cours des 50 dernières années. C'est aujourd'hui une méthodologie de pointe pour la modélisation de systèmes variés tels que les molécules ou les structures solides. DFT donne accès à de nombreuses propriétés dont les structures, les fréquences vibratoires, les énergies de cohésion, les énergies d'ionisation, les propriétés électromagnétiques, les voies de réaction, etc.[1, 2]

#### I.2 Équation de Schrödinger

L'Équation de Schrödinger est le point de départ de toutes les études quantitatives du système quantique de cristaux ou le système de particules (ions +électrons) interagit avec l'équation suivante

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

Où E : est l'énergie totale du système et  $\psi$  est la fonction d'onde, et H est l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit ;

$$H=T_e+T_n +V_{ee}+V_{en} +V_{nn} \quad (\text{I. 2})$$

où

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{I. 3})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 \quad (\text{I. 4})$$

$$V_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{I. 5})$$

$$V_{en} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (\text{I. 6})$$

$$V_{nn} = - \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (I.7)$$

Avec  $e$  : la charge de l'électron.

$m$  : la masse de l'électron.

$M$  : la masse du noyau.

$r_{i,j}$  : défini la distance entre l'électron  $i$  et  $j$  l'électron.

$R_{\alpha,\beta}$  : est la distance entre les centres des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

$Z_{\alpha}, Z_{\beta}$  : les nombres atomiques des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$

Dans les équations ci-dessus  $T_e, T_n, V_{ee}, V_{en}$  est  $V_{nn}$  sont respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie d'interaction électron-électron, l'énergie d'interaction noyau-électron et l'énergie d'interaction noyau-noyau.

### I.3 Approximation de Born- Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [3], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons  $H_e$  donné par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (I.8)$$

Alors:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (I.9)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I.10)$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I. 9) dont les premières sont celles de Hartree [4] et Hartree-Fock [5] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système.

### I.4 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree [4] est basée sur le modèle à électrons indépendants, c'est-à-dire que chaque électron se déplace dans le champ moyen généré par les noyaux et d'autres électrons, notre problème change d'un grand nombre d'électrons à un seul électron, dans ce cas on exprime la fonction d'onde globale  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  comme un produit des fonctions d'onde à une particule  $\phi(\mathbf{r})$  (fonctions mono-électroniques).

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}) \cdot \phi_2(\mathbf{r}) \dots \phi_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 11})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (\text{I. 12})$$

Les équations de Schrödinger à une particule s'écrivent :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 13})$$

Dans (I.13) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et  $V(\mathbf{r})$  est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyaux.

$$V_{en}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I. 14})$$

et de l'action des autres électrons. Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charges négative  $\rho(\mathbf{r}')$ . On peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(\mathbf{r})$  (potentiel de Hartree) provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I. 15})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 16})$$

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.9), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant  $i$  s'écrit:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 17})$$

Les fonctions propres obtenues par la solution de l'équation (I.17) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 18})$$

### I.5 Approximation de Hartree-Fock

L'équation (I.11) est bien une solution de l'équation (I.17) mais ne respecte pas le principe de Pauli.

Cette méthode fut proposée par le mathématicien et physicien Hartree en 1928 et améliorée par le physicien Fock en 1930 (en tenant compte du principe de l'exclusion de Pauli). Une généralisation simple de l'approximation de Hartree consiste à réécrire la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'ondes mono-électroniques construites comme combinaisons linéaires de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de  $r_i$  modulées des poids  $\pm 1$  sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.19})$$

En appliquant tous les relais, nous obtenons  $N!$  Limite pour le même type.

$1/\sqrt{N!}$  : est la dépendance constante

Suivant une procédure variation elle, la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \frac{d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.20})$$

### I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est une reformulation du problème quantique à "N" corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique pour trouver les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Elle constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, c'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides. La DFT repose sur deux Théorèmes fondamentaux démontrés par "Hohenberg et Kohn".

### I.6.1 Théorèmes de Hohenberg - Kohn

- **Théorème 1 :**

L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(x, y, z)$ . Cette fonctionnelle peut s'écrire sous la forme :  $E = E(\rho)$  et  $H = E[\rho]$

- **Théorème 2 :**

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.21)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit alors :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (1.22)$$

Selon le théorème 01, l'énergie totale d'un système d'électrons en interaction de spins non polarisés, peut se mettre sous la forme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.23)$$

ou bien sous la forme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.24)$$

où

$T_0[\rho(\mathbf{r})]$  : est l'énergie cinétique de la particule indépendante (non-interagissant).

$E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ : est l'énergie électrostatique d'interaction des électrons avec un potentiel extérieur

$V_{ext}(\mathbf{r})$  est l'énergie d'interaction noyaux-noyaux.

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$  : désigne l'énergie coulombienne (énergie de Hartree).

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ : est l'énergie d'échange-corrélation qui corrige les modifications faites auparavant sur l'interaction électron-électron.

Les expressions de  $T_0[\rho(\mathbf{r})]$  et  $E_{xc}$  sont données par les relations suivantes:

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int V_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (I.25)$$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (I.26)$$

**Remarque:** Le théorème de Hohenberg et Kohn [6] ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

### 1.6.2 Les équations de Kohn- Sham (K-S)

En 1965 Kohn- Sham considérait la densité d'électrons comme la densité totale des particules [7]. Le but est la détermination des fonctions d'ondes électronique  $\Psi_i$  qui minimisent l'énergie totale, l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle  $E_{ext}[\rho]$  sont obtenues en utilisant le principe variationnel, par conséquent l'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eN}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (I.27)$$

C'est là en donnant la somme de la densité de probabilité sur les orbitales occupées (en unité atomique u. a)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) \quad (I.28)$$

$\Psi_i(\vec{r})$  Correspond à la fonction d'onde de l'électron  $i$

$V_{eN}(\vec{r})$  Le potentiel coulombien dû aux noyaux

$V_H(\vec{r})$  Potentiel de Hartree

$V_{XC}(\vec{r})$  Le potentiel d'échange-corrélation.

Avec :

$$\begin{cases} V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r \\ V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ V_{eN}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, \vec{t}} \frac{Z_{\tau}}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|} \end{cases} \quad (I.29)$$

En connaissant que la DFT est une méthode qui caractérise par l'exactitude, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisées dans la pratique, c'est pourquoi on a

besoin de proposer une formule pour et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

### I.6.3 Solution de l'équation de Kohn Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} C_{i,j} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I. 30})$$

où :

$\Phi_j(\vec{r})$ : Sont les fonctions de base.

$C_{i,j}$  : Les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients  $C_{i,j}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'interaction auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I. 31})$$

où :

H : représente la matrice Hamiltonienne.

S : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I. 28). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I. 32})$$

i: représente la  $i^{ème}$  iteration et  $\alpha$  un parameter de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

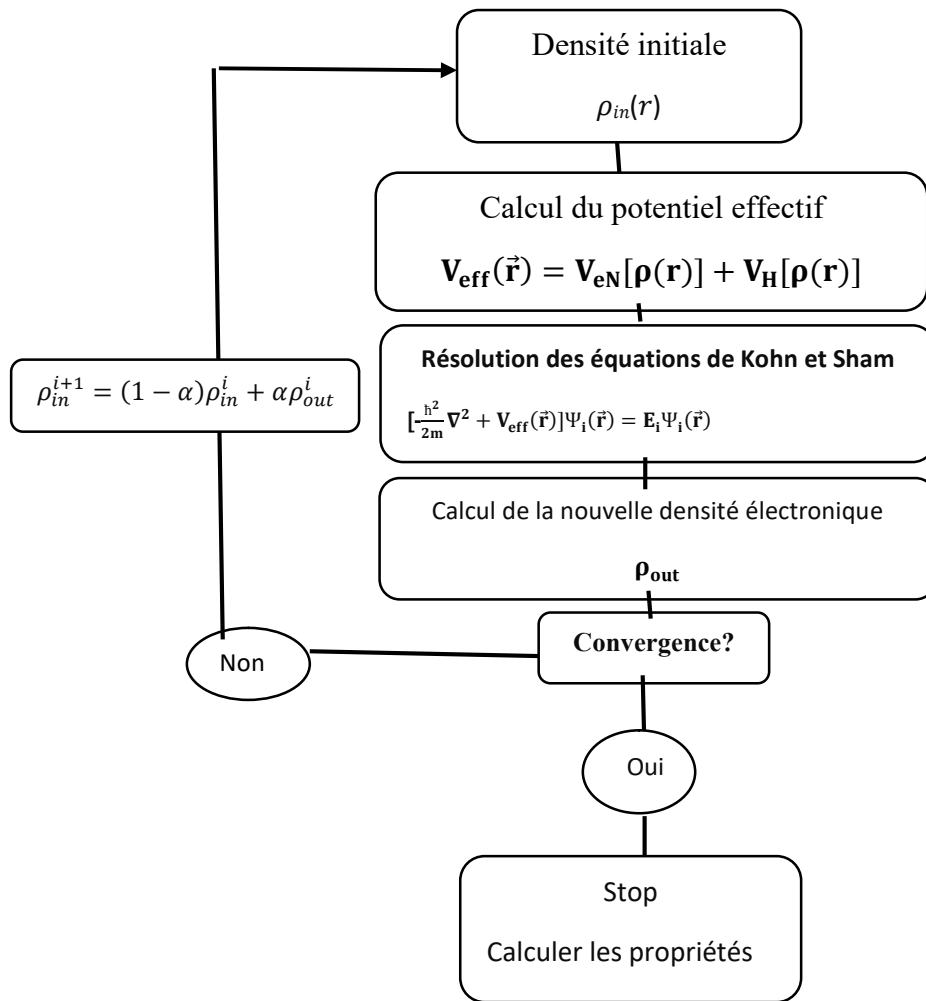


Fig.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

#### I.6.4 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Cette approximation elle est basée sur des idées de Bloch (voir par exemple [8]), considérant une statistique de Fermi d'un gaz homogène d'électrons pour lequel la densité électronique est la même et donc constante en tout point  $r$  de l'espace pour exprimer l'échange. Dans cette approximation l'énergie d'échange-corrélation s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{ho}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.33})$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (Eq.1.29) devient:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (\text{I. 34})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eN}(\vec{r}) + \frac{e^3}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 35})$$

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I. 36})$$

où  $\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [9]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{I. 37})$$

En utilisant le principe de spin, vous écrivez une énergie de lien d'échange

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{I. 38})$$

où  $\varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})]$  et l'énergie d'échange – corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène. Le potentiel d'échange-corrélation prend la forme :

$$V_{xc}^{LSDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \quad (\text{I. 39})$$

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

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de LDA. L'approximation de la densité locale est exacte pour les systèmes homogène (à densité uniforme), et presque exacte pour les systèmes présentant une variation faible de la densité. Malgré cela l'approximation de la densité locale a prouvé toute sa puissance dans les succès à reproduire des résultats en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement [10].

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I. 40})$$

$\nabla_\rho(\vec{r})$  : exprimé le gradient de la densité électronique.

qui peut être exprimée par

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow) d^3r \quad (\text{I. 41})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses Collaborateurs [11, 12]

### I.7. Références

- [1] Kohn, W and Sham, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [2] Hohenberg, P. and Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas Physical Review 136. 1964.
- [3] Born, Max et Oppenheimer, Robert. Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der physik, 1927, vol. 389, no 20, p. 457-484.
- [4] Hartree, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1928. Cambridge University Press.
- [5] Bethe, H., Quantenmechanik der Ein-und Zwei-Elektronenprobleme, in Quantentheorie. 1933, Springer. p. 273-560.
- [6] Tao, Jianmin, Perdew, John P., Staroverov, Viktor N., et al. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. Phys. Rev.Lett., 2003, vol. 91, No 14, p. 146401.
- [7] Sham, L. J. et Kohn, Walter. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. Physical Review, 1966, vol. 145, no 2, p. 561.
- [8] Ashcroft, Neil W. et Mermin, N. David. Solid State Physics, ch. 2. Pacific Grove: Brooks/Cole, 1976, p. 29-55.
- [9] Ceperley, David M. et Alder, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 45, no 7, p. 566.
- [10] Kumar, V. Miniworkshop on Methods of Electronic Structure. Lectures on methods of electronic structure calculations : proceedings of the Miniworkshop on "Methods of Electronic Structure Calculations" ... ICTP, Trieste, Italy, 10 August - 4 September 1992. Singapore u.a.: World Scientific.
- [11] Perdew, John P., Chevary, John A., Vosko, Sy H., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physical review B, 1992, vol. 46, no 11, p. 6671
- [12] Perdew, J. P., Burke, K., et Ernzerhof, M. Perdew, burke, and ernzerhof reply. Phys. Rev.Lett., 1998, vol. 80, no 4, p. 891.

## Chapitre II

### La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FLAPW)

#### II.1 Introduction

La méthode des ondes augmentées (APW) et en particulier sa forme linéarisée, la méthode LAPW, permet des calculs précis des propriétés électroniques et magnétiques de systèmes poly atomiques utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Où la méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Anderson et Singh[1, 2] est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [3, 4]. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [5] a été ajoutée à La méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{l,m}(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\mathbf{r}) \text{ à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_G V_G e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \text{ à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

et la densité de charge  $\rho(\mathbf{r})$ , a une représentation similaire, donnée par:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{l,m}(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\mathbf{r}) \text{ à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_G \rho_G e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \text{ à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 2})$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW.

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

#### II.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

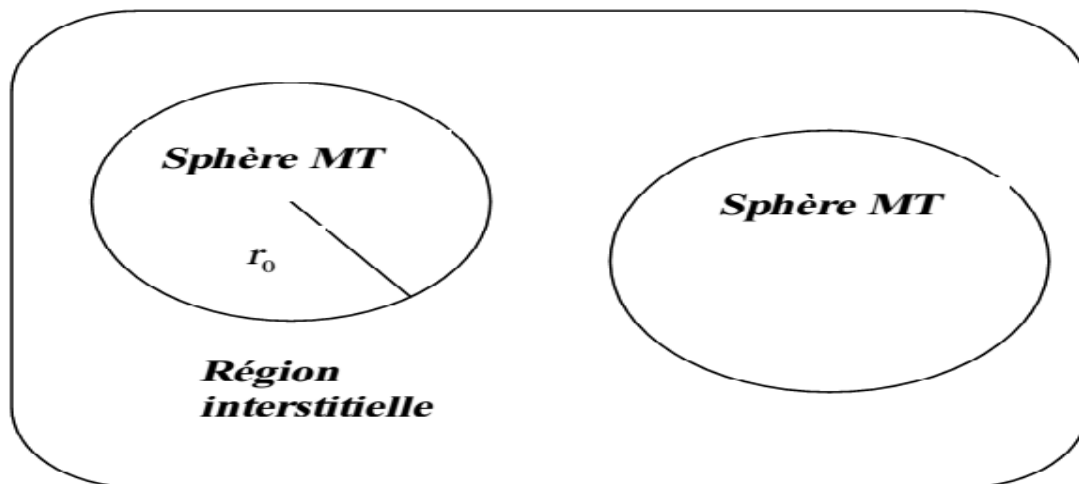
En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [6] comme des fonctions de bases pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron. La méthode LAPW, permet d'entamer des calculs précis des propriétés électroniques et magnétiques.

Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger nous considérons un cristal représenté par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques. Dans cette sphère le potentiel cristallin est remplacé par sa moyenne sphérique périodique  $V(r)$  (approximation muffin-tin). Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égale à sa valeur moyenne  $V_0$  (zéro muffin-tin):

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq r_0 \\ V_0 & r > r_0 \end{cases} \quad (II.3)$$

Avec  $r = |\vec{r}|$

Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «muffin-tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.1).



**Fig. (II.1) :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & r > r_0(I) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < r_0(MT) \end{cases} \quad (\text{II. 4})$$

où :

$r_0$ : représente le rayon de la sphère muffin-tin.

$\Omega$  : est le volume de la cellule élémentaire.

$G$  : est le vecteur du réseau réciproque.

$C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmonique sphériques  $Y_{lm}$ .

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

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

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 5})$$

où  $E_l$ : paramètre d'énergie.

$V(r)$ : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [3]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 6})$$

$U_1$  et  $U_2$ : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Dans cette méthode, Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant, tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\psi(\mathbf{r})$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [4], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\frac{1}{2}U_l(r_0)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 7})$$

$J_l$ : La fonction de Bessel.

où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r_0$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_l$  sont des coefficients variationales dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie  $E_l$ . Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  es égale à la bande d'énergie indiquée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction qui apparaît dans l'équation (II.6) est dépendante de, et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [5], ainsi que celui de Koelling [6]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

## II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

### II.3.1 Principe de la méthode LAPW

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 8})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G C_G e^{i(G+\mathbf{k})\mathbf{r}} & r > r_0 (I) \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < r_0 (MT) \end{cases} \quad (II.9)$$

où:

$A_{lm}$ : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$ : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$ .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  [4] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II.10)$$

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

Deux erreurs causées par la méthode (FP-LAPW), l'une sur les fonctions d'ondes de l'ordre de

$O((E - E_l)^2)$  et l'autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O((E - E_l)^4)$  par un seul  $E_l$  on peut produire toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie (on divise la fenêtre énergétique en deux parties dans le cas de l'impossibilité), par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

#### II.4 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur limité à la sphère MT, mais cette condition n'est pas satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$  et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas, est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

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

## II.5 Construction des fonctions radiales

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

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

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

$R_\alpha G_{max} = l_{max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{max}$  compris entre 7 et 9.

### II.5.1 Les fonctions radiales non relativistes

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 11})$$

où  $V(\mathbf{r})$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  donne l'équation différentielle suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 12})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin, donc :

$$\int_0^{R_s} [r U_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II. 13})$$

En utilisant la condition de normalisation (Eq(II. 14)), il apparait immédiatement que la fonction  $U_l(r)$  et sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  sont orthogonales :

$$\int_0^{R_s} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II. 14})$$

La fonction  $\dot{U}_l(r)$  est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_s} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II. 15})$$

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

$$R_s^2 [U'_l(R_s)\dot{U}_l(R_s) - U_l(R_s)\dot{U}'_l(R_s)] = 1 \quad (\text{II. 16})$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$ .

Avec cette normalisation on peut développer  $U_l(r)$  sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta\dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II. 17})$$

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

En particulier, selon Anderson [7] les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables quand :

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II. 18})$$

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

1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.

2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).

3- On réduit la taille de la sphère, donc, on réduit la norme de la dérivée.

Les deux premières options sont les plus utilisées.

### II.5.2 Les fonctions radiales relativistes

On prend en considération l'effet relativiste dans le cas éléments qui ont un nombre atomique élevé. Les effets relativistes concernent uniquement les fonctions radiales dans les sphères MT. La modification relativiste consiste à remplacer les deux équations (II. 13) et (II. 14) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie, Koellin et Harmon [8], Rosicky [9], Wood et Boring [10], Takeda [11] et Macdonald et al [12] ont présentés une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique où l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'Hamiltonien de Dirac pour une seule particule est donné par :

$$H_D = C\vec{\alpha}\mathbf{p} + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II. 19})$$

où  $C$  ; est la vitesse de la lumière,  $\mathbf{p}$  est l'impulsion,  $V(r)$  est la partie sphérique du potentiel,  $m$  est

la masse de l'électron et les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$  sont données par :

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \vec{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 20})$$

où  $\sigma_x, \sigma_y$  et  $\sigma_z$  sont les matrices de spin de Pauli.

## II. 6. Le couplage spin orbite

### II.6.1 Introduction

Le couplage spin-orbite, à l'origine de l'anisotropie magnéto-cristalline et du déblocage du moment orbital des matériaux ferromagnétiques [13]. Il contient un produit scalaire de moment cinétique orbital et de moment cinétique de spin, un angle entre les axes cristallographiques et l'aimantation est fait intervenir par Le couplage spin-orbite, avec des termes supplémentaires l'Hamiltonien de Dirac peut être transformé en un Hamiltonien analogue à l'Hamiltonien de Schrödinger. Cette partie traite du terme de couplage spin-orbite, en posant :

$$H = H_0 + H_{SOC} \quad (\text{II. 21})$$

où  $H_0$  est l'Hamiltonien de Kohn-Sham semi relativiste.

La méthode de la seconde variation consiste d'abord à résoudre le problème aux valeurs propres et aux vecteurs propres de  $H_0$ , puis à calculer l'action du terme SOC sur ces vecteurs propres, par diagonalisation de l'Hamiltonien total. Pour un système ordonné, les valeurs propres de  $H_0$  s'écrivent :

$$H_0 |n, \mathbf{K}, \sigma\rangle = \varepsilon_{n, \mathbf{K}}^\sigma |n, \mathbf{K}, \sigma\rangle \quad (\text{II. 22})$$

Dans la méthode FLAPW les fonctions d'onde sont données par :

$$|n, \mathbf{K}, \sigma\rangle = \phi_{n, \mathbf{K}}^\sigma(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{n, \mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{n, \mathbf{k}}^{lm\sigma} U_l^\sigma(r) + B_{n, \mathbf{k}}^{lm\sigma} U_l^\sigma(r) Y_{lm}(\mathbf{r})] & \mathbf{r} \in MT \end{cases} \quad (\text{II. 23})$$

où l'indice  $I$  représente la région interstitielle et MT les sphères muffin-tin. Dans la région MT le potentiel cristallin possède la symétrie sphérique et se développe sur les harmoniques du réseau, dans ce cas  $H_{SOC}$  devient :

$$H_{SOC} = \xi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{II. 24})$$

où

$\xi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{dV}{dr}$ ,  $\boldsymbol{\sigma}$  sont les matrices de Pauli et  $L$  est l'opérateur du moment orbital.

## II.6.2 Détermination de $\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}$

Pour déterminer la partie angulaire du couplage spin-orbite  $\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ , nous supposons que l'axe de quantification des spins (la direction de l'aimantation) est suivant un axe  $\mathbf{u}$  déterminé par les angles  $\theta$  et  $\varphi$  par rapport à l'axe  $z$ . L'opération de rotation du SOC est donnée par :

$$[\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}]_z = R(\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma})R^\dagger \quad (\text{II. 25})$$

où  $R$  est l'opérateur de la matrice de rotation [14].

$$R(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{-i\frac{\varphi}{2}} & \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\frac{\varphi}{2}} \\ -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{-i\frac{\varphi}{2}} & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 26})$$

on écrit l'opérateur de spin  $\boldsymbol{\sigma}$  en termes de matrices de Pauli  $\sigma_x, \sigma_y$  et  $\sigma_z$

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 27})$$

et l'opérateur du spin-orbite prend la forme :

$$\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} L_z & L^- \\ L^+ & -L_z \end{pmatrix} \quad (\text{II. 28})$$

où

$L^-$  et  $L^+$  sont les opérateurs du moment orbitales donnés par :

$$L^- = L_x - iL_y, \quad L^+ = L_x + iL_y \quad (\text{II. 29})$$

substituons les équations (III. 8), (III. 6) dans l'équation (III. 5), on trouve :

$$[\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}]_z = \begin{pmatrix} \left[ \cos(\theta)L_z + \frac{1}{2}\sin(\theta)(e^{-i\varphi}L^- + e^{i\varphi}L^+) \right] & \left[ \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{-i\varphi}L^- - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\varphi}L^+ - \sin(\theta)L_z \right] \\ \left[ -\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{-i\varphi}L^- + \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\varphi}L^+ - \sin(\theta)L_z \right] & -\left[ \cos(\theta)L_z + \frac{1}{2}\sin(\theta)(e^{-i\varphi}L^- + e^{i\varphi}L^+) \right] \end{pmatrix} \quad (\text{II. 30})$$

Les éléments de matrice de l'Hamiltonien total s'écrivent :

$$\langle n, \mathbf{K}, \sigma | H | n', \mathbf{K}, \sigma' \rangle = \varepsilon_{n,k} \delta_{n,n'} \delta_{\sigma,\sigma'} + \langle n, \mathbf{K}, \sigma | H_{SOC} | n', \mathbf{K}, \sigma' \rangle \quad (\text{II. 31})$$

et les éléments de matrice de  $H_{SOC}$  sont donnés par :

$$\langle n, \mathbf{K} | H_{SOC} | n', \mathbf{K} \rangle = \begin{pmatrix} H_{n,n',\mathbf{K}}^{\uparrow\uparrow} & H_{n,n',\mathbf{K}}^{\uparrow\downarrow} \\ H_{n,n',\mathbf{K}}^{\downarrow\uparrow} & H_{n,n',\mathbf{K}}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (II.32)$$

Les éléments non diagonaux  $H_{n,n'}^{\uparrow\downarrow}$ , couplent les deux composantes de spin, et par conséquent, les deux sous-bandes de spin majoritaire et minoritaire ne sont pas indépendantes. En plus de l'écart en énergie des niveaux  $\varepsilon_{n,k}$  dû aux éléments diagonaux du SOC, il se produit un renversement de spin dû aux éléments non diagonaux (spin flip).

La valeur moyenne du moment magnétique orbital est calculée à partir de l'expression :

$$\langle L_z^\sigma(E) \rangle = \int_{E_b}^E \sum_m m N_{l,m}^\sigma(E) dE \quad (II.33)$$

## II.7. Références

- [1] Andersen, O. Krogh. Linear methods in band theory. Phys. Rev. B, 1975, vol. 12, no 8, p. 3060
- [2] Singh David, J., Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. 1994, Boston: Kluwer) p.6.
- [3] Slater, John C. Wave functions in a periodic potential. Physical Review, 1937, vol. 51, no 10, p. 846
- [4] Slater, J., Energy band calculations by the augmented plane wave method, in Advances in quantum chemistry. 1964, Elsevier. p. 35-58.
- [5] Wimmer, Erich, Krakauer, Henry, Weinert, Michael, et al. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O<sub>2</sub> molecule. Phys. Rev. B, 1981, vol. 24, no 2, p. 864.
- [6] Al-douri, Y., Abid, H., et Aourag, H. Calculation of bulk moduli of semiconductor compounds. Physica B: Condensed Matter, 2002, vol. 322, no 1-2, p. 179-182
- [7] Andersen, O. Krogh. Linear methods in band theory. Physical Review B, 1975, vol. 12, no 8, p. 3060
- [8] Koelling, D. D. and HARMON, B. N. A technique for relativistic spin-polarised calculations. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1977, vol. 10, no 16, p. 3107.
- [9] Rosicky, F., et al., Relativistic scattered-wave theory by means of the elimination method. 1976. 9(17): p. 2971.

- [10] Wood, J. H. et Boring, A. Michael. Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems. *Physical Review B*, 1978, vol. 18, no 6, p. 2701.
- [11] Takeda, T. Linear methods for fully relativistic energy-band calculations. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1979, vol. 9, no 5, p. 815.
- [12] Macdonald, A. H., Picket, W. E., et Koelling, D. D. A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1980, vol. 13, no 14, p. 2675.
- [13] H. Ebert " Relativistic Band Structure of Magnetic Solids" in " Electronic Structure and Physical Properties of Solids", Ed. H. Dreyssé (Springer, 1998).
- [14] C. Cohen Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique* (Hermann, Paris, 1996), Vol. I, Chap. IV, Complément B, pp. 418-422.

## Chapitre III

### Résultats et discussions

#### III.1 Introduction

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à l'étude de l'effet de contrainte sur les propriétés magnétiques de l'alliage du Manganèse-Platine (MnPt) par la méthode FLAPW implémentée dans le code Fleur et avec l'approximation GGA.

Le choix de l'alliage MnPt pour réaliser cette étude repose sur un ensemble de propriétés magnétiques qui présentent un intérêt dans le domaine de l'industrie.

La structure magnétique du MnPt massif est représentée dans la figure III.1.

La distribution électronique des deux éléments Mn et Pt est :

Mn:  $^{18}[\text{Ar}]4\text{S}^23\text{d}^5$

Pt :  $^{54}[\text{Xe}]6\text{S}^24\text{f}^{14}5\text{d}^8$

Positions des atomes :

Mn: (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 0)

Pt: (1/2, 0, 1/2) et (0, 1/2, 1/2)

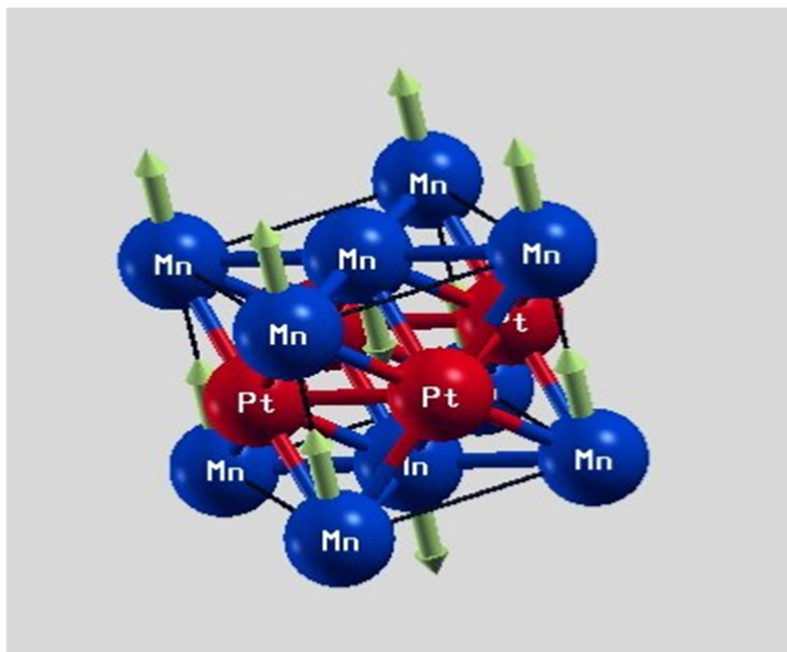


Fig.III.1: La structure magnétique (AF) type I du MnPt

### III.1 Détail de calcul

Les calculs actuels sont effectués en employant la méthode des ondes planes linéairement augmentée (FP-LAPW) [1] implémentée avec le code Fleur [2] dans le cadre de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3, 4], avec l'approximation de la densité local (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [5]. Le cut-off des fonctions d'ondes planes qui limite le nombre des vecteurs de réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'onde de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW,  $K_{max} = 4.0 \text{ a.u.}^{-1}$  et le cut-off dans et le potentiel dans la région interstitielle  $G_{max} = 12.0 \text{ a.u.}^{-1}$ , et le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le potentiel « échange-corrélation »  $G_{maxxc} = 10.2 \text{ a.u.}^{-1}$ , et le rayon de la sphère muffin-tin est pris égale 2.56 u.a. et 2.34 u.a. pour Manganèse et Platine. Les fonctions d'onde ainsi que la densité de charge et le potentiel à l'intérieur de la sphère muffin-tin sont développés jusqu'à  $l_{max} = 10$ .

### III.2 Propriétés magnétiques

Pour étudier les propriétés magnétiques, nous avons calculé de manière autocohérente les Moments magnétiques de spin et d'orbital du Mn, ( $\mathbf{a}_0 = 7.5617 \mathbf{u.a}$ ) et ( $\mathbf{c}_0 = 6.9376 \mathbf{u.a}$ ) [6] pour une différentes valeurs du paramètre  $\mathbf{a}$  (dilatation de +2% jusqu'à +6% et contraction de -2% jusqu'à -6%). Les valeurs trouvées sont représentées dans le tableau (III.2) et la figure (III.2).

**Tableau III.1.** Résultats des moments magnétiques de spin et d'orbital de l'alliage MnPt, calculés par la méthode GGA.

C/a	Moment magnétique de spin ( $\mu_B$ )	Moment magnétique orbital ( $\mu_B$ )
-6% = 0.8624	3.62	0.032
-4% = 0.8808	3.66	0.034
-2% = 0.8991	3.71	0.035
0% = 0.9175	3.76	0.036
+2% = 0.9358	3.79	0.0376
+4% = 0.9542	3.83	0.0379
+6% = 0.9725	3.86	0.039

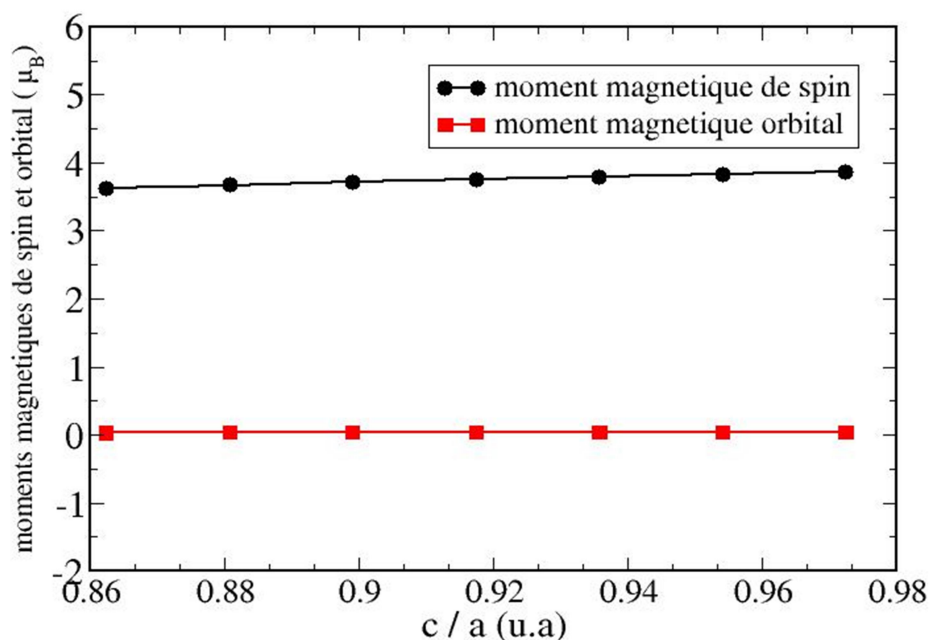
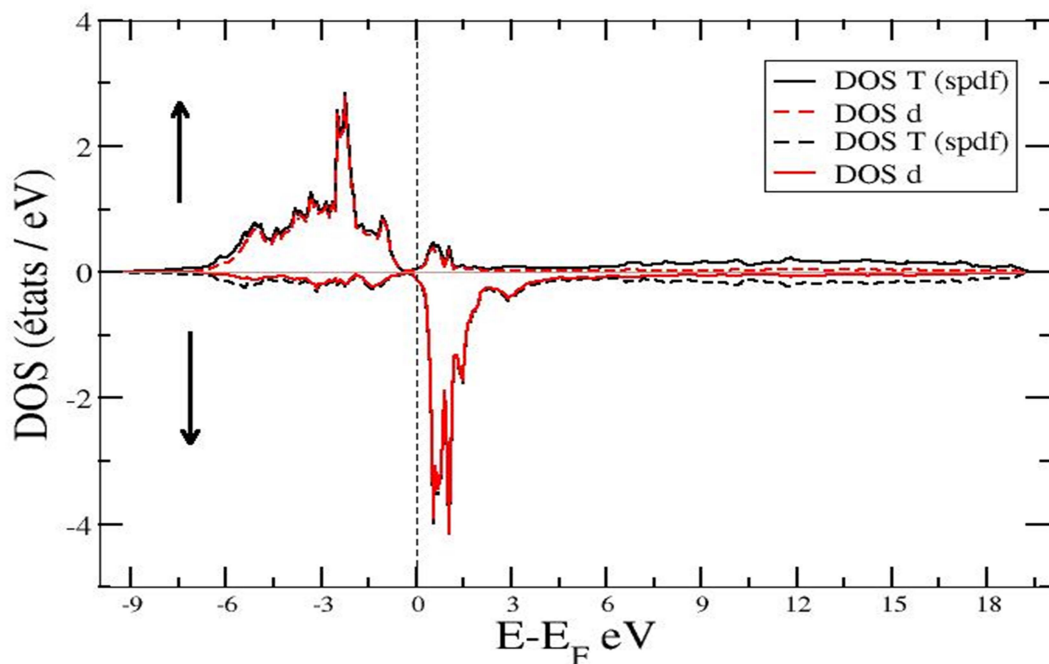


Fig.III.2 : Variation des moments magnétiques de spin  $\mathbf{m}_s$  et orbital  $\mathbf{m}_{or}$  du MnPt en fonction du c/a.

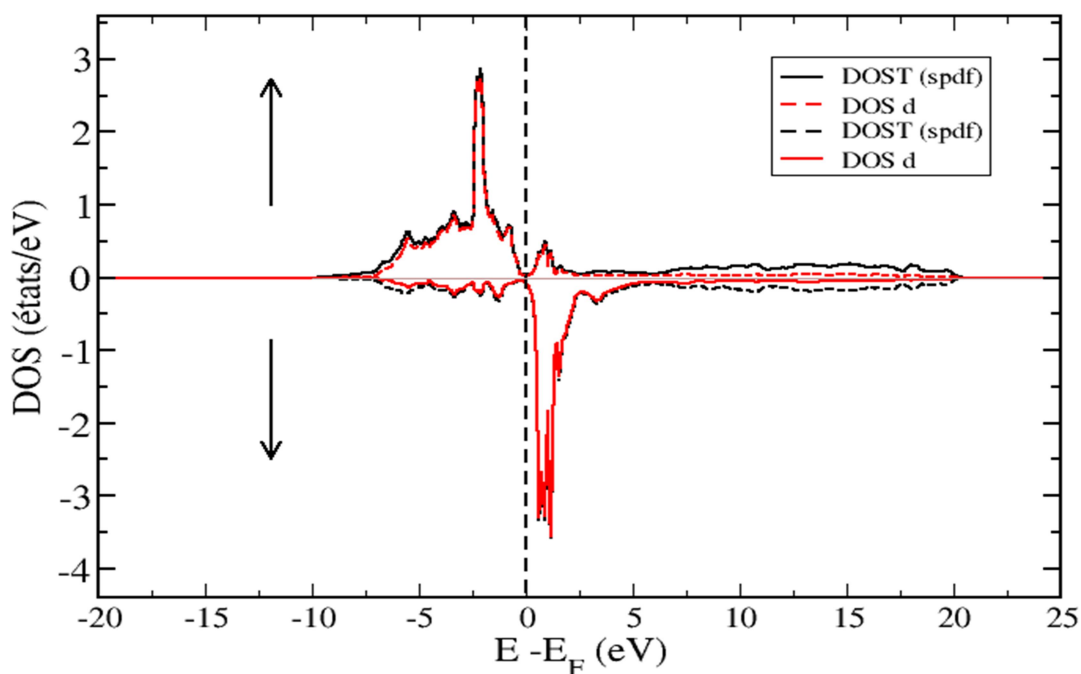
A partir du tableau III.1 et la figure III.2, on remarque que les valeurs des moments magnétiques sont proportionnelles au rapport c/a (de  $3.6297\mu_B$  à  $3.86\mu_B$  pour le moment de spin et  $0.032\mu_B$  à  $0.039\mu_B$ ), de plus la contribution du moment magnétique orbital au moment magnétique total est presque négligeable ce qui implique que le magnétisme provient du spin (interaction de spin) dans les métaux de transition. L'augmentation du moment magnétique de spin du Mn ( $3.76\mu_B$ ) dans l'alliage MnPt est représentée dans la figure de la densité d'état (figure III.3).

### III. 3. Densité d'états (DOS)

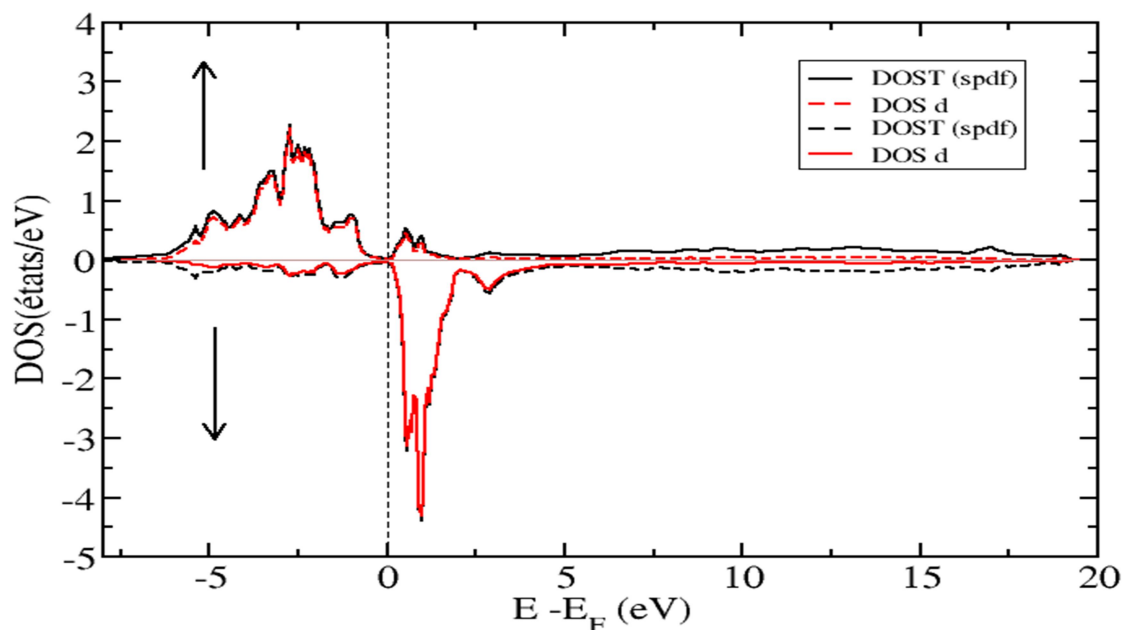
La densité d'états (DOS) totale du MnPt est calculée en utilisant l'approximation GGA. Les figures (III.3, III.4 et III.5) représentent la densité d'états totale de l'alliage du MnPt non relaxé, MnPt relaxé de +6% a et -6% a respectivement.



**Fig. III.3** : La densité d'états de la monocouche MnPt calculée par GGA.



**Fig.III.4:** Densité d'états de la monocouche MnPt avec une compression de 6% du paramètre  $a$  calculée par GGA.



**Fig.III.5** : La densité d'états de la monocouche MnPt avec une dilatation de +6% du paramètre  $a$  calculée par GGA

En physique du solide, la densité d'états électroniques, en anglais *Density of States* ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. L'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. Elle est généralement notée par l'une des lettres  $g$ ,  $\rho$ ,  $D$ ,  $n$  ou  $N$ .

La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin. Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde. En termes de théorie, la Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory en anglais), permet d'obtenir une bonne approximation de la densité d'états pour de nombreux matériaux, en particulier ceux dans lesquels les électrons ne sont pas fortement corrélés [7].

Sur les figures III.4 et III.5, de la densité d'état totale électronique par spin (DOST) et la densité d'état de la couche  $d$  en fonction de l'énergie total, on remarque que les états occupés du spin up sont situés en dessous du niveau de Fermi et les états du spin down sont situés au-dessus du niveau de Fermi, on voit clairement que la densité de spin up presque complètement occupée au contraire les états occupés de spin down, et on note aussi que la densité d'état totale ( $spdf$ ) est la même que celle de la couche  $d$  ce qui implique que la contribution des couches  $sp$  au magnétisme est négligeable, et le magnétisme de du Mn provient de la couche  $d$ , ce qui donne

une valeur importante du moment magnétique, sachant que la valeur du moment magnétique est calculée via la relation suivante

$$\mu = \mu_B(N^+ - N^-)$$

où :  $N^+$  : Nombre des électrons de spin up.

$N^-$  : Nombre des électrons de spin down.

$\mu_B$  : magnéton de Bohr

De plus la densité d'état totale (sp $f$ ) est la même que celle de la couche  $d$  ce qui implique que la contribution des couches  $sp$  au magnétisme est négligeable, et le magnétisme de l'alliage MnPt provient de la couche  $d$ .

### III.4. Conclusion générale

Dans ce travail nous avons présenté une étude théorique de la structure électronique, les propriétés magnétiques du de l'alliage MnPt. Pour ce faire nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le cadre de la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FLAPW) implémentée dans le code Fleur. Dans tous les cas le couplage spin-orbite est inclus.

- La valeur calculée du moment magnétique orbital ( $0.036\mu_B$ ) est très petite par rapport à celle du moment magnétique de spin ( $3.76 \mu_B$ ).
- La densité d'état (DOS) montre que le magnétisme de l'alliage MnPt qui est composé d'un métal de transition Mn et un élément des terres rares qui est paramagnétique provient de la couche  $d$  et la contribution des couches  $s$ ,  $p$  et  $f$  au moment magnétique total est presque négligeable.
- Les valeurs des moments magnétiques sont proportionnelles au rapport de  $c/a$ .

### III.5 Perspectives

Nous proposons dans un futur proche d'étudier l'effet de contrainte et l'effet du substrat sur les propriétés magnétiques et sur l'anisotropie magnétique du MnPt.

### III.6 Références

- [1] Petersen, M., et al., *Improving the efficiency of FP-LAPW calculations*. 2000. **126** (3): p. 294-309.
- [2] <https://www.flapw.de>
- [3] Kohn, W. and L.J.J.P.r. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [4] Hohenberg, P. and W.J.B. Kohn, *Phys Rev B 136: 864*. doi: 10.1103/Phys. Rev. 136. 1964.
- [5] Perdew, J.P., et al., *Density functional with full exact exchange, balanced nonlocality of correlation, and constraint satisfaction*. 2008. **78**(5): p. 052513.
- [6] P.Villars, L. D. Calvert Pearson's hand book of crystallographic data for intermetallic phases, volume 3, page 2725. American society for metals, 1985.22
- [7] Harrison, W.A., *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*. Publisher: Dover Publications (July 1, 1989).

في هذا العمل قدمنا دراسة نظرية حول تأثير الاجهاد على الخصائص المغناطيسية لسبيكة MnPt باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) المدمجة في برنامج Fleur وذلك في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT). وقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب الخصائص المغناطيسية.

قيم العزم المغناطيسي السبيني المتحصل عليها كانت كبيرة مقارنة مع قيم العزم المغناطيسي  $f, p, s$  كما أن المغناطيسي كلها  $d$ .

## Abstract

In this work, we studied the strain effect on the magnetic properties of the MnPt alloy. The calculations were performed by using Full potential linearized augmented plane waves method (FP-LAPW), which is based on the theory of density functional theory (DFT) in the code of Fleur. We used the generalized gradient approximation (GGA) for calculate electronic and magnetic properties.

The values of the spin magnetic momentum were large compared to the values of orbital magnetic moment and all of the magnetism is due to the  $d$  layer compared to the layers  $s, p$  and  $f$ .

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de contrainte sur les propriétés magnétiques de l'alliage MnPt à l'aide de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Fleur sous la théorie de la densité-densité (DFT). Nous avons utilisé la méthode GGA pour calculer les propriétés magnétiques.

Les valeurs calculées du moment magnétique sont très grandes par rapport aux valeurs du moment magnétique orbital et on note aussi que le magnétisme du MnPt provient de la couche  $d$  comparant aux couches  $s, p$  et  $f$ .