

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTÈRE DE  
L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ DE BOUIRA

FACULTÉ DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUÉES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

MÉMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME MASTER

*Option : Physique des Matériaux*

THÈME

# Évolution de l'état ferromagnétique en fonction du paramètre de réseau dans le cas du fer bcc et fcc

Par : Khawla MOKRANI

*Présenté le 28 octobre 2021, devant le jury composé de :*

H. KHELFANE	MCB	UAMO	Président
S. BENAMARA	MCB	UAMO	Rapporteur de mémoire
DJ. ZERIRGUI	MCB	UAMO	Examineur
H. ZITOUNE	MAA	UAMO	Examineur

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents ; nulle dédicace ne pourrait  
exprimer ce que je leur dois  
Que Dieu vous garde.*

*À celui qui est la source de ma confiance et de mon courage, à qui je dois de l'amour et  
de la reconnaissance, mon très cher père.*

*À mon frère et mes chères sœurs surtout ma sœur jumelle "Boutheyna" que j'aime  
énormément pour son soutien et son encouragement durant ce travail.*

*À tous mes amies surtout "Zeineb" pour leur aide et leur soutien moral.*

**À tous ceux qui m'aiment.**

**Khawla**



## Remerciements

Un travail de recherche ne peut être mené à bien sans l'aide d'autres scientifiques, la complicité de ses amis ou le soutien de sa famille.

Les lignes suivantes rendent hommage à plusieurs personnes sans lesquelles ce travail n'aurait jamais abouti.

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur BENAMARA Salem pour sa disponibilité et ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé pour mener à terme ce travail.

Je remercie Monsieur H. KHELFANE, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie également Messieurs : DJ. ZERIRGUI et H. ZITOUNE, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs : Abdelhafid KELLOU, M. GALLOUZE et A. ZOUAOUI, Professeurs à l'USTHB, qui m'ont ouvert les portes des structures dont ils avaient la responsabilité et qui ont tout mis à ma disposition pour me permettre de travailler dans les meilleures conditions, leurs qualités humaines, et leur soutien moral.

---

## Table des matières

---

Table des matières . . . . .	i
Liste des figures . . . . .	iii
Liste des tableaux . . . . .	v
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	<b>3</b>
1.1 Problème à N électrons . . . . .	3
1.1.1 L'équation de Schrödinger . . . . .	3
1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	4
1.2 Les approximations du champ moyen . . . . .	6
1.2.1 Approximation des particules indépendantes . . . . .	6
1.2.2 Approximation de de Hartree-Fock . . . . .	7
1.2.3 Déterminant de Slater . . . . .	8
1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . . .	8
1.3.1 Approche de Thomas et Fermi . . . . .	9
1.3.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	10
1.3.3 Les équations de Kohn et Sham . . . . .	11
1.4 Les approximations de la DFT . . . . .	13
<b>2 Pseudopotentiels et mise en œuvre de la DFT</b>	<b>17</b>
2.1 Introduction aux pseudopotentiels . . . . .	17
2.2 Pseudopotentiels à norme conservée . . . . .	18
2.2.1 Méthode de Kerker . . . . .	19
2.2.2 Méthode de Troullier-Martins . . . . .	21

2.3	Pseudopotentiels ultrasoft . . . . .	22
2.4	Correction non linéaire de cœur . . . . .	23
2.5	Dynamique moléculaire ab initio . . . . .	24
2.5.1	Dynamique moléculaire Car-Parrinello (C.P) . . . . .	24
2.5.2	Dynamique moléculaire de Parrinello-Rahman (P.R.) . . . . .	25
2.6	Mise en œuvre de la DFT . . . . .	26
2.6.1	Description du cristal . . . . .	26
2.6.2	Le théorème de Bloch . . . . .	27
2.6.3	Développement sur une base d'ondes planes . . . . .	28
2.6.4	Équations de Kohn-Sham dans une base d'ondes planes . . . . .	29
2.6.5	Code SIESTA . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Évolution du moment magnétique du fer fcc et bcc en fonction du paramètre de réseau</b>	<b>35</b>
3.1	Problématique initiale et objectifs . . . . .	35
3.2	Le fer : Un élément complexe et controversé . . . . .	36
3.3	Pseudopotentiel et Base de projection de Fe . . . . .	38
3.3.1	Pseudopotentiel de Fe . . . . .	38
3.3.2	Base de projection de Fe . . . . .	40
3.4	Évolution de l'état magnétique du fer en fonction du paramètre de maille	44
3.4.1	Propriétés magnétique du fer bcc . . . . .	44
3.4.2	Propriétés magnétique du fer fcc . . . . .	48
3.5	Étude comparative et discussion . . . . .	49
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>53</b>

---

## Liste des figures

---

2.1	Représentation schématique du principe des conditions aux limites périodiques. . . . .	26
2.2	La représentation matricielle de l'opérateur hamiltonien de Fock dans les espaces directs et réciproques. Une matrice bloc-diagonale exempte de répétition n'a pu être obtenue que pour l'espace réticulaire réciproque. Les transformations de Fourier permettent de passer des espaces directs aux espaces réciproques et vice versa. . . . .	28
3.1	En bas : Profils du modèle préliminaire de référence terrestre (PREM) [63] à l'intérieur de la terre : vitesses $v_s$ et $v_p$ , densité $\rho$ et pression $P$ . Les quatre discontinuités sismologiques (lignes pointillées) séparent la terre en différentes coquilles. En haut : Modèle de composition correspondant de la terre en fonction de la profondeur. Les pressions aux interfaces entre chaque couple de coques sont également indiquées. . . . .	36
3.2	Diagramme de phase basse pression-basse température du fer. Les quatre phases solides de Fe sont représentées avec sa phase liquide [64]. . . . .	37
3.3	Les fonctions d'ondes réelles pour les orbitales 4s, 4p, et 3d sont représentées en trait noir. Les pseudofonctions d'ondes associées aux orbitales 4s, 4p, et 3d obtenues respectivement avec des rayons de coupures de 2.30 u.a., 2.00 u.a., et 0.85 u.a. sont représentées en rouge . . . . .	39
3.4	Variation de l'énergie de cohésion du dimer $\text{Fe}_2$ en fonction de la taille de la base pour différentes énergies d'excitation $E_{PAOs}$ . . . . .	41
3.5	Structure géométrique et magnétique du dimer du Fer . . . . .	42

---

3.6	Énergie de cohésion du fer bcc en fonction du volume de la maille. Les valeurs calculées sont représentées avec des carrés bleu , et la courbe en rouge représente l'ajustement par un polynôme de second ordre. . . . .	43
3.7	Les courbes en rouge et en noir représentent l'énergie totale du fer bcc respectivement dans les phase antiferromagnétique (AF) et ferromagnétique (FE) . . . . .	45
3.8	Énergie totale du fer bcc (FE) en fonction du paramètre de maille. . . . .	46
3.9	Moment magnétique de fer bcc (FE) en fonction du paramètre de maille. . . . .	46
3.10	Les courbes en rouge et en noir représentent l'énergie totale du fer (fcc) respectivement dans les états antiferromagnétique et ferromagnétique. . . . .	48
3.11	Évolution du moment magnétique du fer fcc dans l'état ferromagnétique (FE) en fonction du paramètre de maille. . . . .	49
3.12	Évolution du moment magnétique du fer bcc et fcc à l'état ferromagnétique (FE) en fonction du paramètre de maille. . . . .	50

---

## Liste des tableaux

---

3.1	Distance interatomique et moment magnétique par atome obtenues avec des pseudopotentiels respectivement générés avec les rayons de cœur énumérés. . . . .	40
-----	---	----



---

## Introduction générale

---

Du Big Bang au cœur de la terre, du noyau des étoiles massives au chandelier le plus délicat, des fenêtres et des portes des maisons, aux téléphones relayant l'information dans les foyers du XXI<sup>e</sup> siècle, et aux composants électriques du télescope spatial Hubble : la classe de matériaux que l'on désigne par le terme générique « fer » est omniprésente. En raison de leurs propriétés physiques remarquables, qui éveillent chaque jour d'avantage la curiosité des scientifiques, le fer représente en effet un intérêt particulier comme matériau magnétique. Au sein de ces propriétés magnétiques le fer du bulk a fait l'objet d'un grand nombre des études expérimentales et théoriques concernant leurs propriétés structurales, dynamiques et électroniques. Les études théoriques sont effectuées en utilisant des techniques de modélisation informatique, alors que cela était impossible il y a des siècles, mais grâce à tous les progrès scientifiques consécutifs dans les études nucléaires qui ont abouti à une vision conceptuelle de la matière comme composée de particules subatomiques, qui interagissent selon les lois de la mécanique quantique pour former des atomes ; cela est devenu possible, dans un temps significatif et avec une des meilleures précisions.

Les particularités du fer en font un remarquable candidat pour des études approfondies telles que le permettent les techniques comme la simulation de dynamique moléculaire *ab initio*. Les calculs *ab initio* offrent une approche apparemment simple pour gérer les propriétés de ces systèmes de particules. Il est aussi évident que des modèles théoriques raffinés nécessitent des études informatiques des propriétés des matériaux. Un de ces raffinements est la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le travail présenté s'inscrit dans une optique de construire des pseudopotentiels pour le fer bulk et d'explorer ses propriétés magnétiques, en nous confrontant aux résultats des expériences et théoriques publiés dans la littérature. Ce type d'études nécessite l'uti-

---

lisation de nombreux outils théoriques qui seront décrits dans le premier chapitre. Nous allons faire une étude historique de la formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Comme nous allons voir que cette théorie est précise mais elle nécessite d'autres approximations pour la rendre utilisable : l'approximation de la densité locale (LDA) qui est basée sur le gaz homogène d'électrons, et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans cette étude on ne prend en compte que les électrons de valence, ce qui signifie le développement des fonctions d'onde sur une base d'onde plane. Ce type d'étude nous permettra de calculer des propriétés thermodynamiques, et magnétique de l'état fondamental (le volume d'équilibre, le module d'incompressibilité). Dans le deuxième chapitre, nous examinerons en détail l'utilisation du pseudopotentiel, nous présenterons ensuite les techniques de calcul qui ont été utilisées dans le cadre de nos simulations de dynamique moléculaire *ab initio*. Notre but est de décrire en détail la méthode de génération des pseudopotentiels et les étapes à suivre au cours du schéma de Troullier-Martins[3]. À la fin de ce chapitre nous présenterons le modèle théorique sur lequel repose le code SIESTA utilisé durant nos travaux.

Le troisième chapitre, sera consacré au fer. Nous commençons par introduire certaines généralités sur le fer. Nous détaillerons ensuite la génération de pseudopotentiels et la base de projection utilisée, nous les validerons en traçant l'équation d'état pour le fer bcc en comparant nos résultats aux résultats expérimentales existants. Ces pseudopotentiels nous permettront d'étudier leurs propriétés magnétiques. La dépendance du moment magnétique du paramètre de maille a été obtenue. Enfin, la conclusion permettra de mettre en avant les innovations apportées par ce travail dans l'étude des propriétés magnétique de fer massif dans l'approximation du gradient généralisé avec une correction non-linéaire du cœur, par rapport à une cellule variable.

---

## Théorie de la fonctionnelle de la densité

---

Ce chapitre est une introduction au vaste sujet que représente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la première partie, nous commençons par poser la complexité du problème à  $N$  électrons, ainsi que le problème de résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps non-relativiste. Comme, nous allons présenter les différentes approximations successives qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à  $N$  électrons.

Dans la deuxième partie, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité. C'est une théorie précise, mais pour la rendre utilisable, d'autres approximations doivent être introduites : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

## 1.1 Problème à $N$ électrons

### 1.1.1 L'équation de Schrödinger

En vue d'étudier la matière à l'échelle atomique et moléculaire, il est absolument nécessaire de faire appel à la mécanique quantique. Formellement, chaque état stationnaire d'un système quantique composé de  $N_e$  électrons et  $N_n$  noyaux est décrit par une fonction d'onde  $\psi$  qui satisfait à l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps suivante :

$$H\psi = E\psi. \quad (1.1)$$

où  $H$  est l'opérateur Hamiltonien du système, dont les valeurs propres  $E$  sont les valeurs de l'observable énergie totale.

Pour un système constitué de  $N_e$  électrons en interaction et de coordonnées d'espace  $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e}$  de masse  $m_e$ , plus  $N_n$  noyaux de charge  $Z$ , de masse  $M_n$  et de coordonnées d'espace  $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_n}$ . L'opérateur Hamiltonien  $H$  s'écrit comme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}. \quad (1.2)$$

Les deux premiers termes de l'équation (1.2), représentent respectivement les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, les trois derniers termes représentent respectivement les interactions électron-électron, électron-noyau et l'interaction noyau-noyau.

Dans l'expression de l'Hamiltonien du système, les mouvements des électrons et des noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent être traitées séparément. Le problème est celui d'un système à  $N_e + N_n$  corps en interaction dont la résolution analytique exacte de cette équation est impossible sauf dans le cas des Hydrogénoïde, mais il est toutefois possible d'en obtenir des solutions approchées via certaines approximations.

### 1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Le premier pas vers la résolution de cette équation est l'approximation de Born-Oppenheimer [2]. Cette approximation permet de simplifier la résolution de l'équation (1.2) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\psi$ . Cette approximation repose sur le fait, que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

La fonction d'onde  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$  du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = \psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}). \quad (1.3)$$

où  $\Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$  est la fonction d'onde nucléaire, et  $\psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$  la fonction d'onde électronique correspondante à une configuration des noyaux figés dans la position  $R \equiv (R_1, R_2, \dots, R_{N_n})$ .

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du système donné par l'équation (1.2), peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_N. \quad (1.4)$$

où  $H_e$  et  $H_N$  désignent respectivement les Hamiltoniens électronique et nucléaire. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}. \quad (1.5)$$

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}. \quad (1.6)$$

Le mouvement des électrons est découplé de celui des noyaux et l'équation de Schrödinger du système se sépare en deux équations :

Equation de Schrödinger nucléaire :

$$H_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = E_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n). \quad (1.7)$$

Equation de Schrödinger électronique :

$$H_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}). \quad (1.8)$$

A présent le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \psi(\vec{r}_1, \dots, r_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (1.9)$$

Cependant la présence du terme biélectronique associé à l'interaction électron-électron rend la résolution analytique de cette équation impossible.

## 1.2 Les approximations du champ moyen

### 1.2.1 Approximation des particules indépendantes

La complexité du système à  $N$  électrons vient des corrélations électron-électron qui rendent impossible le traitement de chaque électron indépendamment des autres. C'est pourquoi, on se place en général dans une hypothèse microscopique de type champ moyen : « Dans le noyau, les nucléons évoluent indépendamment les uns des autres sous l'influence d'un potentiel moyen qu'ils créent collectivement ». L'idée fondatrice de cette hypothèse est basée sur l'approximation des particules indépendantes selon laquelle le noyau, qui est un système de  $N$  fermions interagissant via les forces nucléaires forte et électromagnétique, peut être décrit comme un système de  $N$  quasi-particules. Chaque quasi-nucléon interagit avec les autres constituants par un champ moyen.

La résolution du problème se fait donc en intégrant une équation dont la solution est par construction un état de  $N$  quasi-particules indépendantes. En 1928, Hartree [3] est le premier qui a publié une proposition dans laquelle la fonction d'onde du système est représentée comme un produit de fonctions monoélectroniques à une particule :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.10)$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (1.5), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right). \quad (1.11)$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à  $N_e$  électrons est réduit à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger à un seul électron suivante :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (1.12)$$

$$U_i(\vec{r}) = - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_a|}. \quad (1.13)$$

$$V_H^i(\vec{r}) = \int \frac{\varrho(\vec{r}') e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (1.14)$$

$$\varrho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} |\phi_j(\vec{r})|^2. \quad (1.15)$$

$U_i(\vec{r})$  est le potentiel extérieur des noyaux,  $V_H^i(\vec{r})$  est le champs moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree et  $\rho_i(\vec{r})$  représente la densité électronique.

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont interdépendants, et il n'existe aucune méthode directe permettant de les calculer simultanément d'où le caractère auto cohérent des équations de Hartree.

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus est incomplète, parce qu'elle ne prend pas en compte le fait que les positions des électrons sont corrélées, ni le principe d'exclusion de Pauli [4].

## 1.2.2 Approximation de de Hartree-Fock

En 1930, Fock [5] a proposé d'ajouter un terme supplémentaire non-local dit d'échange. Dans cette approximation, on suppose que l'on peut écrire la fonction d'onde décrivant le système sous la forme d'un produit antisymétrisé de fonctions d'onde monoélectroniques. Dans le calcul de l'énergie du système, et pour des électrons de même spin, un potentiel d'échange qui découle de l'antisymétrisation intervient. Un électron peut être représenté comme une particule entourée d'un « trou de Fermi » qui annihilent plus ou moins, l'apparition dans son voisinage d'une particule du même spin, le potentiel d'échange en est la manifestation énergétique. L'énergie du système dans ce cas ne coïncide pas avec l'énergie réelle. Le système des équations Hartree-Fock s'écrit alors comme suit :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.16)$$

où  $V_x(\vec{r})$  est le potentiel non local d'échange introduit par Fock, il est définit par son action sur  $\phi_i(\vec{r})$  :

$$V_x(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}). \quad (1.17)$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées et ne peut être résolu que de manière auto-cohérente. Cette méthode consiste à injecter un jeu de spin-orbitales d'essai  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N_e}$  dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons la même opération jusqu'à ce que le champs électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus à une précision près.

Le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution des équations de Hartree-Fock compliquée.

### 1.2.3 Déterminant de Slater

Afin d'étudier des modèles théoriques alternatifs pour les grands systèmes moléculaires, une grande attention a été accordée à l'application de méthodes de potentiel local. Très souvent, alors, le potentiel d'échange non local apparaissant dans les équations de Hartree-Fock est remplacé par le potentiel d'échange  $X_\alpha$  ( $\alpha$  est un paramètre sans dimension), et la méthode dit de  $X_\alpha$ .

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[ \frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right]^{1/3}. \quad (1.18)$$

où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension.

On cherche à écrire la fonction d'onde du système dans la méthode de Hartree-Fock. On sait qu'elle est antisymétrique par rapport à une permutation impaire d'électrons, elle est donc sous forme d'un déterminant de Slater [6]. Ce dernier est construit à partir de  $N$  spin-orbitales, et il est donné comme suit :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.19)$$

où  $\vec{r}$  et  $\vec{\sigma}_1$ , sont les variables d'espace et de spin

La méthode  $X_\alpha$  ignore les corrélations électroniques, car en réalité les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Car selon Wigner [7], les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire en plus du terme d'échange introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation  $E_{cor}$  (énergie négative).

L'énergie d'échange et corrélation est la somme du terme d'échange  $E_x$  introduit par Fock et de l'énergie de corrélation  $E_{cor}$ . Cette énergie notée  $E_{xc}$  est la différence entre l'énergie totale exacte  $E_{ex}$  et l'énergie totale de Hartree  $E_H$  :

$$E_{xc} = E_x + E_{cor}. \quad (1.20)$$

$$E_{ex} = E_H + E_{xc}. \quad (1.21)$$

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

Grâce à l'approximation de Hartree-Fock, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à  $N$  particules a été réduit à celui d'un produit antisymétrisé de fonction

d'onde monoélectronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité reprend l'approximation de Fock-Slater, mais en se basant sur le postulat proposé par Thomas [8] et Fermi[9] qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelle de la densité électronique

Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [10] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### 1.3.1 Approche de Thomas et Fermi

L'idée d'introduire la densité électronique comme variable fondamentale dans le calcul des structures électroniques a été suggérée pour la première fois, en 1927, par Thomas [8] et Fermi[9]. Ils ont utilisés certaines hypothèses statistiques sur la distribution et l'interaction entre les électrons, autour d'un atome dans l'espace des phases, pour se rapprocher de l'énergie cinétique. Ces hypothèses suggèrent le passage d'un système d'électrons inhomogène en interaction à un système homogène d'électrons sans interactions de densité électronique constante  $\rho(\vec{r})$ , et ceci en subdivisant l'espace en petites boîtes de volume élémentaire  $d^3r$ .

Dans le système de Thomas et Fermi, les électrons n'interagissent pas mutuellement mais ils sont soumis à un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$  donné par l'équation suivante :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.22)$$

La théorie de Thomas et Fermi, est une théorie de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées en fonction de la densité électronique.

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int dr \rho^{\frac{5}{3}}(r) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.23)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, de densité  $\rho(r)$ . Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique  $\rho(r)$  dans un potentiel électrostatique externe  $V_{ext}$ . Le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

La théorie de Thomas et Fermi ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apporté une idée originale qui donnera en 1964, naissance à une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité.

### 1.3.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Pour introduire la densité électronique comme variable dans les calculs, et tenir compte des effets d'échange et corrélation pour un système à  $N$  particules, Hohenberg et Kohn [10] ont formulé deux théorèmes sur lesquels s'appuie la DFT, et qui seront discutés ci-après.

#### 1.3.2.1 Théorème 1

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point  $\rho(\vec{r})$ .

Il existe une seule densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$  pour l'état fondamentale, d'où l'unicité de l'énergie totale  $E$ . Autrement dit, deux potentiels extérieurs différents ne peuvent conduire à la même densité pour l'état fondamentale.

A l'état fondamental, l'énergie totale d'un système polyélectroniques en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique, comme le montre les équations suivantes :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r})d^3r. \quad (1.24)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.25)$$

où  $F[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle universelle donnée par la somme de l'énergie cinétique  $T_s[\rho(\vec{r})]$  du système d'électrons en interaction et du terme d'interaction électron-électron  $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ .

#### 1.3.2.2 Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale  $E[\rho(\vec{r})]$  du système polyélectronique est minimale quand la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  coïncide avec celle de l'état fondamental.

On applique le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré  $E[\rho(\vec{r})]$ , avec la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  comme variable variationnelle :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu. \quad (1.26)$$

où  $\mu$  est une constante qui impose la conservation du nombre de particules :

$$\int \varrho(\vec{r}') d\vec{r}' = N_e. \quad (1.27)$$

On obtient l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r}')] ]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r}')) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r}')] ]}{\delta \rho}. \quad (1.28)$$

La résolution de cette équation nécessite de connaître la fonctionnelle universelle  $F[\varrho(\vec{r}')] ]$ . C'est ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

### 1.3.2.3 V-Représentabilité

Hohenberg et Kohn ont supposé dans leurs travaux que la recherche de la densité qui minimise l'énergie se faisait uniquement sur des densités électroniques  $\rho(\mathbf{r})$  qui correspondent aux potentiels externes existants. Une densité électronique qui a un tel potentiel externe correspondant est appelée v-représentable [11].

Cependant, on préférerait, dans la mesure du possible, appliquer la théorie à des systèmes presque homogènes. Dans toutes les molécules et solides réels, le potentiel externe consiste en un ou plusieurs noyaux qui produisent une distribution de densité électronique très inhomogène. Dans de nombreux problèmes.

Cependant, si le problème est formulé à partir des électrons de valence seuls, en traitant les noyaux et les électrons du cœur comme des sources de potentiel externes fixes, on obtient un potentiel externe non local. Il est donc intéressant d'étudier la généralisation du théorème de Hohenberg-Kohn aux potentiels locaux.

C'est encore un domaine de recherche actif pour déterminer les critères pour qu'une densité soit v-représentable, mais il n'a pas été signalé comme causant des problèmes pratiques pour les calculs DFT.

### 1.3.3 Les équations de Kohn et Sham

Dans la partie précédente, nous sommes arrivés à un principe général de minimisation pour trouver l'énergie électronique à l'état fondamental d'un système. Le schéma n'était pas utile en pratique. Dans ce qui suit, nous discutons le schéma élaboré par Kohn et Sham [12].

L'idée de base de la méthode de Kohn-Sham est d'effectuer une minimisation de l'énergie d'un système de particules sans interaction au lieu de minimiser une énergie de système à N-électrons en interaction.

Pour déterminer la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$ , en 1965 Kohn et Sham [12] ont remplacé le terme d'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique  $T_0[\rho(\vec{r})]$  d'un système fictif d'électrons sans interaction de densité  $\rho(\vec{r})$ . Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.29)$$

La fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est appelée fonctionnelle d'échange et corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de  $T[\rho(\vec{r})]$  par  $T_0[\rho(\vec{r})]$  :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.30)$$

on a :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho}. \quad (1.31)$$

on posera :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho}. \quad (1.32)$$

Le Système polyélectronique en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , est remplacé par un système fictif sans interaction dans un champs effectif  $V_{eff}$  et l'équation (1.28) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}). \quad (1.33)$$

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit antisymétrique des fonctions d'ondes monoélectroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto cohérent de Kohn et Sham suivant :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (1.34)$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.35)$$

Les équations de Kohn et Sham généralisées aux systèmes magnétiques non relativistes

de spin polarisés (*up*, *down*), s'écrivent sous la forme suivante :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow}\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}). \quad (1.36)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}). \quad (1.37)$$

où  $\rho^\uparrow(\vec{r})$  et  $\rho^\downarrow(\vec{r})$ , représentent respectivement les densités des électrons de spin *up* et de spin *down*.

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à  $N_e$  électrons en interaction, si la fonctionnelle universelle  $F[\rho(\vec{r})]$  ou la fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  sont connues. Il faut proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

## 1.4 Les approximations de la DFT

Dans les sections précédentes, on a présenté quelques définitions et résultats théoriques pour travailler avec les équations de Kohn-Sham et la DFT. Dans ce qui suit, nous abordons les méthodes utilisées pour les rendre applicables dans la pratique.

Les approximations sont fréquemment caractérisées en fonction de leur « localité ». Par conséquent, on peut présenter deux formes essentielles de localité : 1) Le choix conventionnel spécifique est le choix « local ». 2) La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par électron peut être exprimée avec une densité électronique plus ou moins locale. L'énergie d'échange-corrélation est donnée comme l'intégration de sur tout l'espace. La localité décrit dans quelle mesure la plus grande contribution énergétique dans l'intégration provient de  $\rho(r_0)$ , quand  $r_0$  tend vers  $r$ . La fonctionnelle est dite non-locale si elle est plus ou moins indépendante de la distance  $r-r'$ . On note : Une fonctionnelle locale de la densité est une fonctionnelle qui ne dépend de  $\rho(r)$  qu'au point local  $r$ . Alors, elle est une fonction plutôt qu'une fonctionnelle de densité. Cette hypothèse est l'idée de base de l'approximation de la densité locale (LDA).

Une fonctionnelle semi-locale de la densité est une fonctionnelle qui dépend de  $\rho(r_0)$ , principalement focalisée autour de  $r_0 = r$ . Dans ce cas, elle peut être exprimée en fonction de la densité électronique et ses dérivées. Et c'est exactement le principe de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

### 1.4.0.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA), a été introduite par Kohn et Sham. Elle repose sur l'hypothèse, que la densité électronique d'un système peu homogène peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int |\nabla\rho(\mathbf{r})|^2 \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (1.38)$$

où  $\varepsilon_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange et corrélation.

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{xc}[\varrho(\vec{r}')] = \int \varrho(\vec{r}')\varepsilon_{xc}[\varrho(\vec{r}')]d\vec{r}'. \quad (1.39)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par l'équation suivante :

$$V_{xc}[\varrho(\vec{r}')] = \frac{\delta E_{xc}[\varrho(\vec{r}')] }{\delta \varrho(\vec{r}')} = \frac{\delta(\varrho(\vec{r}')\varepsilon_{xc}[\varrho(\vec{r}')] )}{\delta \varrho(\vec{r}')} . \quad (1.40)$$

L'approximation de la densité locale (LDA), généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés (*up*, *down*), est connue sous le nom de la LSDA (*local spin density approximation*). La fonctionnelle d'échange et corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\varrho(\vec{r}')] = \int \varrho(\vec{r}')\varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\varrho(\vec{r}')]d\vec{r}'. \quad (1.41)$$

$$\varrho(\vec{r}') = \varrho^{\uparrow}(\vec{r}') + \varrho^{\downarrow}(\vec{r}'). \quad (1.42)$$

$$V_{xc}[\varrho^{\uparrow}(\vec{r}'), \varrho^{\downarrow}(\vec{r}')] = \frac{\delta(\varrho(\vec{r}')\varepsilon_{xc}[\varrho^{\uparrow}(\vec{r}'), \varrho^{\downarrow}(\vec{r}')] )}{\delta \varrho(\vec{r}')} . \quad (1.43)$$

Il existe différentes expressions du potentiel d'échange et corrélation d'un gaz d'électrons homogène, qui peuvent être utilisée en LDA et LSDA. Les plus fréquentes sont les paramétrisations de Hedin et Lundqvist [13], Van Barth et Hedin [14], Janack [15], Ceperly et Alder [16] ainsi que les paramétrisation de Perdew et Zunger [17], Vosko et al. [18].

La LDA (LSDA) est une approximation *ab initio*, très pratique dans les calculs numériques comparée à la méthode Hartree fock. Elle donne des résultats exactes pour des systèmes dont la densité varie lentement.

Mais cette approximation sur-estime les énergies de liaison des molécules, donc raccourcit les distances de liaison. Comme elle sous-estime les barrières de potentiel (*gaps*) dans les semiconducteurs et les isolants. Elle prédit une structure cfc plus stable pour le

fer alors que c'est la structure bcc qui est la plus stable à température ambiante [19, 34]. Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris depuis 1985 et ont donné naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et corrélation, qui tiennent compte de la densité électronique et de son gradient.

#### 1.4.0.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais elle peut varier rapidement dans l'espace. La manière la plus logique d'améliorer la LDA, est d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

Une première idée, consiste à tenir compte du terme en gradient dans le développement de la fonctionnelle d'échange et corrélation proposée par Kohn et Sham. Cette approximation est connue sous le nom de l'expansion du gradient (GEA) :

$$E_{xc}^{GEA}[\varrho(\vec{r}')] = \int \varrho(\vec{r}') \varepsilon_{xc}^{GEA}[\varrho(\vec{r}')] d(\vec{r}') + \int B_{xc}(\varrho(\vec{r}')) \chi^2 d(\vec{r}'). \quad (1.44)$$

où  $\chi = |\nabla \rho(\vec{r}')| / \rho^{4/3}(\vec{r}')$  est une variable sans dimension appelée gradient de la densité réduit.

La GEA donne de très bons résultats pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Mais pour les systèmes dont la densité électronique varie fortement (à l'exemple des systèmes chimiques), cette approximation s'avère moins bonne que la LDA.

Une nouvelle approximation dite GGA (Approximation du Gradient Généralisé), consiste à écrire la fonctionnelle d'échange et corrélation sous la même forme qu'en LDA, mais avec une densité d'énergie d'échange et corrélation qui est fonction de la densité électronique et du module de son gradient :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r}')] = \int \rho(\vec{r}') \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}'), |\nabla \rho(\vec{r}')|) d\vec{r}'. \quad (1.45)$$

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et s'avère plus efficace dans de nombreux cas, en effet la GGA donne de meilleurs résultats pour les énergies d'activations des réactions chimiques [21, 22]. Elle est de plus, mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules [23, 33] et des solides [25, ?, 27].

De nombreuses paramétrisations ont été proposé tant pour l'échange que pour la corrélation tel que : Langret et Perdew [28], Langret et Mehl [29], Huand et Langret [30], Perdew [31], Perdew et Wang [32], Becke [33], Perdew, Wang et Becke [34] et Perdew, Burk et Ernzerhof [35]. Cette dernière est connue sous le nom de la PBE.

Avec l'approximation de la GGA-PBE, On obtient des résultats de calculs correctes pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques [35]. C'est cette approximation que nous allons utiliser pour nos calculs.

---

## Peudopotentiels et mise en œuvre de la DFT

---

Ce chapitre est une présentation détaillée de la méthodologie des pseudopotentiels. La méthode développée permettra le traitement *ab initio* des troubles de substitution dans des vrais matériaux, tels que les métaux de transition.

### 2.1 Introduction aux pseudopotentiels

L'idée d'utiliser des pseudopotentiels provient tout d'abord de la constatation que les modèles d'électrons presque libres (Drude) donnent d'assez bonnes descriptions des propriétés métalliques [36].

Autour d'un noyau atomique, le potentiel coulombien est extrêmement fort. Pour l'équilibrer, il faut que l'énergie cinétique du système soit aussi très forte. Ce qui engendre une oscillation excessive de la fonction d'onde, ce qui nécessite d'un grand nombre de composante de Fourier pour une représentation bien précise.

Malgré que le fractionnement du système à  $N$ -électrons en interaction en systèmes de particules qui n'interagissent pas (chapitre précédent), simplifie le problème en termes de temps et de mémoire informatique, mais il existe encore un besoin de simplification supplémentaire, qui pourrait être obtenue en utilisant l'approximation des pseudopotentiels. Cette méthode repose sur l'approximation de cœurs gelé (frozen-core approximation) [37, 38, 39], proposée tout d'abord en 1934, par Fermi [40], puis développée par Hellmann en 1935 [41]. Afin de simplifier les calculs de la structure électronique en éliminant les états de noyau qui présentent de fortes oscillatoires.

Le pseudopotentiel se définit donc comme un potentiel effectif d'un noyau criblé par les électrons du cœur, et qui conduit pour un atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions d'ondes lisses et sans nœuds, appelées pseudofonctions, pour les états de valence dans la région centrale tout en faisant correspondre la fonction d'onde réelle au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure  $r_c$  qui définit la région de cœur. Il existe trois différents types de pseudopotentiels :

- Les pseudopotentiels à "norme conservée" (introduits par Hamman et al [42]).
- Les pseudopotentiels "ultra-doux" introduits par Vanderbilt [43].
- Les pseudopotentiels "dual-space Gaussian" introduit par Goedecker et al [44, 45].

Dans ce qui suit, nous allons définir chaque type de pseudopotentiel en détails.

## 2.2 Pseudopotentiels à norme conservée

Les pseudopotentiels à norme conservée ont été introduit en 1979 par Hamann et al [42], pour mieux tenir compte du critère de transférabilité et de la conservation de la charge dans la région de coeur.

Dans un formalisme non relativiste, un atome isolé est décrit par les nombres quantiques ( $n, l$  et  $m$ ). Les orbitales atomiques  $\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  et les pseudoorbitales  $\phi_{nlm}^{PS}(r, \theta, \varphi)$  s'écrivent :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.1)$$

$$\phi_{nlm}^{PS}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^{PS}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.2)$$

où  $R_{nl}(r)$  est la partie radiale et  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  la partie angulaire.

Dans le cas d'une symétrie sphérique les équations monoélectroniques de Kohn et Sham s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) \right] R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r). \quad (2.3)$$

On choisit une fonctionnelle pour le potentiel d'échange et corrélation (*GGA – PBE*) et on résoud les équations de Kohn et Sham. Ce qui nous donne les fonctions d'ondes monoélectroniques  $R_{nl}(r)$ , le potentiel effectif  $V_{eff}(r)$  et les énergies propres  $\varepsilon_{nl}$ , qui nous serviront de références pour construire le pseudopotentiel.

Pour un atome isolé pris dans une configuration de référence, le pseudopotentiel à norme conservée est généré de sorte à satisfaire aux conditions suivantes :

1- Les valeurs propres de l'Hamiltonien associées à  $R_{nl}^{PS}(r)$  et à  $R_{nl}(r)$  sont égales :

$$\varepsilon_{nl}^{PS} = \varepsilon_{nl}. \quad (2.4)$$

2- Les fonctions d'ondes réelles  $R_{nl}(r)$  et les pseudofonctions d'ondes  $R_{nl}^{PS}(r)$  sont égales à l'extérieur de la sphère de rayon  $r_c$  :

$$R_{nl}^{PS}(r) = R_{nl}(r) \quad \text{pour } r > r_c. \quad (2.5)$$

3- A l'intérieur de la sphère de rayon  $r_c$ , la pseudofonction d'onde  $R_{nl}^{PS}(r)$  est non oscillante et ne possède pas de noeuds.

4- A l'intérieur de la sphère de rayon  $r_c$ , la densité de charge réelle est égale à la pseudodensité de charge :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 [R_{nl}^{PS}(r)]^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 [R_{nl}(r)]^2. \quad (2.6)$$

La pseudofonction d'onde  $R_{nl}^{PS}(r)$ , qui satisfait aux quatre conditions précédentes, donnent une densité de charge identique à la densité de charge réelle.

Partant de ces conditions, de nombreuses méthodes permettant de construire des pseudopotentiels à norme conservée, ont été développées et chacune apporte ses propres conditions supplémentaires. On citera les méthodes suivantes :

- La méthode de Hamann, Schlüter et Chiang [46].
- La méthode de Kerker [47].
- La méthode de Bachelet, Hamann et Schlüter [48].
- La méthode de Greshock, et Schlüter [49].
- La méthode de Troullier et Martins [50].

### 2.2.1 Méthode de Kerker

En 1980, Kerker [47] a proposé une méthode simple et directe, construite sur une approche qui utilise une fonction analytique pour représenter les orbitales de valence dans la région de coeur. La pseudofonction d'onde  $R_{nl}^{PS}(r)$  s'écrit sous la forme suivante :

$$R_{nl}^{PS}(r) = \begin{cases} r^l e^{p(r)} & \text{pour } r < r_c. \\ R_{nl}(r) & \text{pour } r > r_c. \end{cases} \quad (2.7)$$

où  $l$  est le moment orbital et  $p(r)$  un polynôme du quatrième degré.

$$p(r) = \lambda_0 + \lambda_2 r^2 + \lambda_3 r^3 + \lambda_4 r^4. \quad (2.8)$$

Le paramètre  $\lambda_1$ , est pris égale à zéro pour que  $p'(r)/r$  et le pseudopotentiel écranté noté  $V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)]$  ne présentent pas de singularité à l'origine. Les paramètres  $\lambda_0$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  et  $\lambda_4$ , sont déterminés de façon à satisfaire au critère de conservation de la norme ainsi qu'aux critères supplémentaires suivants :

1- La fonction d'onde réelle  $R_{nl}(r)$  et la pseudofonction d'onde  $R_{nl}^{PS}(r)$  doivent avoir les mêmes valeurs propres.

2- La pseudofonction d'onde ne doit pas avoir de noeuds et doit être égale à la fonction d'onde réelle pour  $r > r_c$ .

3- La pseudofonction d'onde, sa première et sa seconde dérivée doivent être continues en  $r = r_c$ .

La pseudofonction d'onde obtenue est en suite injectée dans l'équation radiale de Kohn et Sham :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)] \right] R_{nl}^{ps}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}^{ps}(r). \quad (2.9)$$

Le pseudopotentiel  $V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)]$  est déterminé par inversion de l'équation (2.9) d'où :

$$V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)] = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_{nl}^{ps}(r)]. \quad (2.10)$$

La forme analytique de la pseudofonction d'onde proposée par Kerker nous donne un pseudopotentiel sous la forme suivante :

$$V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)] = \begin{cases} \varepsilon_0 + \frac{l+1}{r} p'(r) + p''(r) + [p'(r)]^2 & r < r_c. \\ V_l(r) & r > r_c. \end{cases} \quad (2.11)$$

où  $V_l(r)$ , est le potentiel réel ( $AE$ ).

Dans le modèle de Kerker le polynome  $p(r)$  peut être mis sous la forme générale suivante :

$$p(r) = \lambda_0 + \sum_{n=1}^N \lambda_n r^n. \quad (2.12)$$

avec  $N$  pris égale à 4 et  $\lambda_1$  pris égale à 0.

Cependant rien ne s'oppose à ce que  $N$  soit considéré supérieur à 4.

## 2.2.2 Méthode de Troullier-Martins

Partant des travaux de Kerker, Troullier et Martins [54] reprennent la même forme analytique de la pseudofonction d'onde. Ils imposent à cette pseudofonction ainsi qu'à ses quatre premières dérivées d'être continues au point  $r = r_c$  et imposent au pseudopotentiel d'avoir une courbure nulle à l'origine ( $r=0$ ), dans le but d'obtenir des potentiels de plus en plus élaborés utilisant un plus petit nombre de fonctions de bases.

Pour satisfaire à ces nouveaux critères, le polynôme  $p(r)$  est écrit sous la forme suivante :

$$P(r) = \lambda_0 + \sum_{\alpha=1}^6 \lambda_{2\alpha} r^{2\alpha}. \quad (2.13)$$

où les coefficients  $\lambda_0, \lambda_2, \lambda_4, \lambda_6, \lambda_8, \lambda_{10}$  et  $\lambda_{12}$ , doivent être calculés de manière à conserver la norme.

Le potentiel  $V_{scr\ l}^{ps}$ , dans lequel se trouve un électron est la somme de deux potentiels, la partie d'écrantage qui correspond aux interactions entre les électrons (elle est recalculée pour chaque nouvel environnement chimique) et la partie potentiel ionique  $V_l^{ps}(r)$ , qui correspond à l'attraction du coeur donc non modifiée par l'environnement extérieur.

Il faut désécranter le potentiel  $V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)]$  pour que le terme ionique  $V_l^{ps}(r)$  soit calculé :

$$V_l^{ps}(r) = V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)] - V_{xc}[\rho(r)]. \quad (2.14)$$

Des équations (2.10) et (2.14), le pseudopotentiel désécranté  $V_l^{ps}(r)$  peut être écrit comme suit :

$$V_l^{ps}(r) = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{ps}(r)] - V_H[\rho(r)] - V_{xc}[\rho(r)]. \quad (2.15)$$

Le potentiel calculé par l'équation (2.15) donnera alors la valeur propre de l'énergie  $\varepsilon_{nl}$  et la pseudofonction d'onde  $R_{nl}^{ps}(r)$  correspondante.

A présent, il reste à choisir une configuration électronique de référence à partir de laquelle, il faut générer des pseudopotentiels transférables. Comme le montre l'équation (2.15), le pseudopotentiel dépend de la valeur de l'énergie  $\varepsilon_{nl}$ , qui peut être différente d'une configuration électronique à une autre.

Pour obtenir des pseudopotentiels plus optimisés, des tests sont effectués pour le choix de la configuration et des rayons de coupures  $r_c$ . Mais il faut également introduire la correction non-linéaire de cœur.

## 2.3 Pseudopotentiels ultrasoft

Les pseudopotentiels ultrasoft (USPP) ne sont pas à conservation de la norme. La première génération de ces pseudopotentiels a été développée par Vanderbilt [43], elle est basée sur l'idée d'abandonner la condition de conservation de la norme pour les fonctions d'onde, et de la réintroduire uniquement pour la densité. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à norme conservée, c'est de donner des fonctions d'onde de Kohn-Sham plus lisses dans la zone de cœur et qui nécessite donc moins d'ondes planes (c'est pourquoi elle est appropriée lors de l'utilisation d'ondes planes comme ensemble de base), ainsi qu'une énergie de coupure très inférieure (taille de la base).

La méthode des pseudopotentiels ultrasoft est basée sur deux points principaux :

- La construction des potentiels est obtenue à partir des états atomiques évolués à des énergies différentes, i.e. plus d'une énergie de référence par état quantique est autorisée.
- L'abandon de la contrainte de conservation de la norme conduit à une nouvelle classe des pseudopotentiels.

Dans l'approche de Vanderbilt, le pseudopotentiel ultrasoft non local est donné sous la forme suivante :

$$V_{nonlocal}^{PS} = \sum_{nml} D_{nm}^0 |\beta_n^l\rangle \langle \beta_n^l| \quad (2.16)$$

Où  $D_{nm}^0$  sont des coefficients qui caractérisent cette partie non locale du pseudopotentiel, et les fonctions sont représentées dans un développement angulaire, i.e. des harmoniques sphériques multipliées par des fonctions radiales, qui s'annulent en dehors de  $r_c$ , tel que  $\beta_n^l(\mathbf{r}) = \beta_n^l(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l)$ .

En appliquant le principe variationnel aux équations de Kohn-Sham et de densité de pseudo-charge, l'équation obtenue est :

$$\left[ \frac{\hbar^2 G_{max}^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}^{PS}(r) + \sum_{nml} D_{nm}^0 |\beta_n^l\rangle \langle \beta_n^l| \right] |\Phi_l^{PS}\rangle = \epsilon_i S |\Phi_l^{PS}\rangle \quad (2.17)$$

$S$  est une matrice dépendant des positions des atomes dans laquelle la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde est remplacée par une condition généralisée :

$$\langle \Phi | S | \Phi \rangle = \delta_{ij} \quad (2.18)$$

Les pseudopotentiels résultants de cette méthode peuvent devenir moins transférables.

## 2.4 Correction non linéaire de cœur

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, l'utilisation du pseudopotentiel est basée sur trois importantes approximations :

- Les électrons de cœur sont gelés.
- Pour décrire un système, on s'intéresse à étudier la région en dehors de la région cœur.
- La séparation de la contribution des électrons cœur et des électrons de valence dans l'énergie et le potentiel.

Les deux premières approximations sont très importantes à l'utilisation du pseudopotentiel, mais on peut se débarrasser de la troisième approximation par la correction non-linéaire de cœur (NLCC) proposée par Louie et al. [51]. Ce schéma consiste uniquement à extraire un nouveau pseudopotentiel ionique défini comme suit :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) + V_{H,l}^{PS}(r) + V_{xc,l}^{PS}(\rho_c(r) - \rho_v(r)) \quad (2.19)$$

avec  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) - \rho_v(\mathbf{r})$

Où  $\rho_c$  et  $\rho_v$  sont respectivement les densités de valence et de cœur. Ce pseudopotentiel entraîne à son tour, un calcul du terme d'échange-corrélation pour tous les électrons dans le calcul des ondes planes. L'utilisation de la densité de cœur est extrêmement lourde autour du noyau atomique ; parce qu'elle nécessite pour une description précise un grand nombre d'ondes planes qui oscillantes. Ce qui nous facilite les choses, c'est que l'effet de charge de cœur n'est important que dans les régions où il y'a un recouvrement avec celui de valence. Alors qu'il est quasi-nul dans les régions près de noyau où se trouvent la grande majorité des charges de cœur. Ce formalisme où il y'a un recouvrement spatial entre les orbitales de cœur et les orbitales de valence introduit des erreurs significatives sur l'énergie totale avec une diminution de la transférabilité de pseudopotentiel.

Louie et al. [51] ont montré qu'on peut travailler avec une pseudodensité de charge de cœur, identique à la vraie densité en dehors d'un certain rayon suffisamment petit pour minimiser au maximum la région de recouvrement entre la valence et le cœur, mais le plus grand possible pour que la densité de cœur varie le moins possible. La pseudodensité s'écrit alors :

$$\rho_c^{PS} = A \sin(Br)/r \quad \text{si } r \leq r_c \quad (2.20)$$

$$\rho_c^{PS} = \rho_c(r) \quad \text{si } r > r_c \quad (2.21)$$

A et B sont obtenus en appliquant la condition de la continuité à la densité de cœur et à son gradient au point  $r=r_c$ .

## 2.5 Dynamique moléculaire ab initio

La dynamique moléculaire est une méthode qui sert à simuler l'évolution temporelle des systèmes d'atomes ou de particules caractérisés par un grand nombre de degrés de liberté [52, 53]. On utilise des simulations de dynamique moléculaire ab initio des changements des structures (transitions de phase qui sont reliés à la structure électronique des éléments), de façon déterministe, en intégrant explicitement la deuxième loi de Newton pour l'ensemble de ce système.

Cette méthode a connu des nombreux développements et succès, mais elle souffre aussi d'une limitation de la transférabilité, car un potentiel donné ne peut pas être utilisé pour décrire de différentes interactions faiblement liées du métal.

Dans ce qui suit, nous détaillerons les différentes méthodes de la dynamique moléculaire, qui peuvent être regroupées en deux catégories principales : les méthodes classiques et les méthodes ab initio. En les plaçant toujours dans le cadre de la DFT. Pour le cas classique de la dynamique moléculaire, aussi appelés méthodes de mécanique moléculaire, les forces interatomiques dérivent d'un potentiel analytique fixé de manière plus ou moins empirique à l'échelle atomique, dont on choisit la forme sur la base de considérations physiques, sans prendre en compte les électrons, ce qui permet d'accélérer les calculs. Et le cristal infini est représenté par une cellule de même symétrie que le cristal, avec des conditions aux limites périodiques.

### 2.5.1 Dynamique moléculaire Car-Parrinello (C.P)

Dans l'approche de Born-Oppenheimer, le calcul de la structure électronique du système à chaque pas du temps de la dynamique se fait selon les positions des noyaux fixes, et le hamiltonien se découple en deux parties ; ioniques et électroniques :

$$H = H_e + H_{ion} \quad (2.22)$$

On doit donc résoudre un problème à deux composantes, classique et quantique. Ce

qui était inenvisageable jusqu'à tout récemment.

Pour éliminer ce problème, Car et Parrinello[52] ont proposé une méthode basée sur l'idée de l'association d'un système fictif dynamique (les degrés de liberté électroniques sont traités comme des champs scalaires classique) au système physique, i.e. évaluer la densité électronique simultanément à la propagation des ions par une dynamique fictive des électrons donnant un formalisme unifié de la DFT et de la dynamique moléculaire. On obtient vers la fin un problème de deux composantes purement classiques avec des échelles d'énergie propres à chacune.

La dynamique moléculaire Car-Parrinello permet d'accéder à des temps de simulation plus longs pour des systèmes plus grands que celle de Born-Oppenheimer, et elle est aujourd'hui synonyme d'un développement de la fonction d'onde au moyen d'ondes planes, qui sont délocalisées et ne favorisent pas particulièrement une zone bien déterminer de l'espace. Alors, elle sert pour décrire des systèmes où la densité électronique est bien délocalisée dans l'espace, voire périodique, comme dans le cas d'un solide cristallin.

### 2.5.2 Dynamique moléculaire de Parrinello-Rahman (P.R.)

La dynamique moléculaire de Parrinello et Rahman [53] est une dynamique classique à pression constante, qui autorise un changement de symétrie de la cellule de simulation et permet donc d'étudier les transitions de phase solide-solide, et une extension naturelle de la dynamique d'Anderson [54]. En introduisant le volume de la cellule comme nouvelle variable dynamique, la cellule donc peut changer de volume et de taille isotropiquement en fonction de la variation de la pression interne.

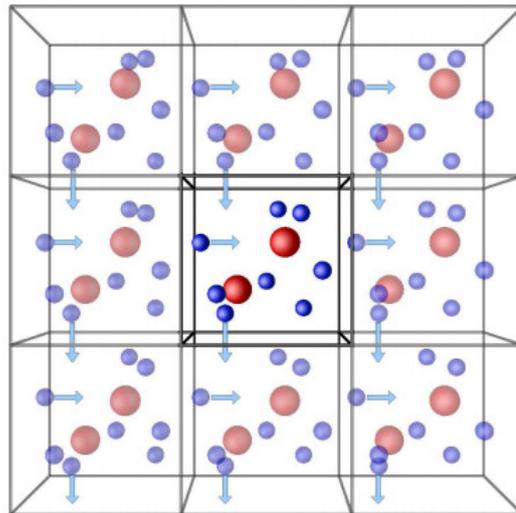
L'idée de cette dynamique est de se ramener à une boîte de simulation fixe, en partant par une cellule de simulation remplissant tout l'espace, la cellule a la même périodicité que le cristal étudié, et elle est décrite par trois vecteurs primitifs du réseau de Bravais (a,b,c).

Par analogie avec la dynamique d'Andersen, et pour avoir une évolution dans le temps de la cellule de simulation, Parrinello et Rahman ont considéré un système lagrangien étendu dans lequel les neuf composantes de la matrice h sont des degrés de liberté classiques, dont les trajectoires sont déterminées par des forces généralisées appropriées. La variation de cette matrice en fonction du temps dépend de la compétition entre la contrainte totale et la pression externe.

## 2.6 Mise en œuvre de la DFT

### 2.6.1 Description du cristal

Il a été établi que l'énergie de l'état fondamental peut être déterminée uniquement par la densité électronique et les équations auto-cohérentes de Kohn-Sham. Pour un cristal parfait et à une température nulle (0K), les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel externe créé par les pseudonoyaux positionnés périodiquement et régulièrement et aussi par tous les autres électrons, de période correspondant à la longueur  $R$  de la maille unitaire. Il nous reste donc une tâche énorme : la représentation d'une infinité d'électrons se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux. On doit alors réussir à calculer une fonction d'onde pour chacun de ces électrons. Pour atteindre ce but, nous nous servirons de la symétrie du cristal.



**FIGURE 2.1** – *Représentation schématique du principe des conditions aux limites périodiques.*

La Figure 2.1 illustre ce principe, une particule qui sort de la boîte de simulation par une face donnée est réintroduite dans la boîte par l'extrémité opposée (la face opposée à trois dimensions).

Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur  $r$ , a la symétrie de translation du réseau du cristal, c'est-à-dire qu'il peut être exprimé de la façon suivante :

$$V(r) = V(r + R) \tag{2.23}$$

Le vecteur de translation  $R$  est défini en termes d'un ensemble de vecteurs  $a_1, a_2, a_3$  par :

$$\vec{R} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3 \quad (2.24)$$

Où  $m_1$ ,  $m_2$ , et  $m_3$  sont des nombres entiers. Notamment, on peut exprimer aussi la densité électronique  $\rho(r)$  et le potentiel effectif Kohn-Sham  $V_{eff}(r)$  par le vecteur  $R$  de translation :

$$\rho(r) = \rho(r + R) \quad (2.25)$$

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(r + R) \quad (2.26)$$

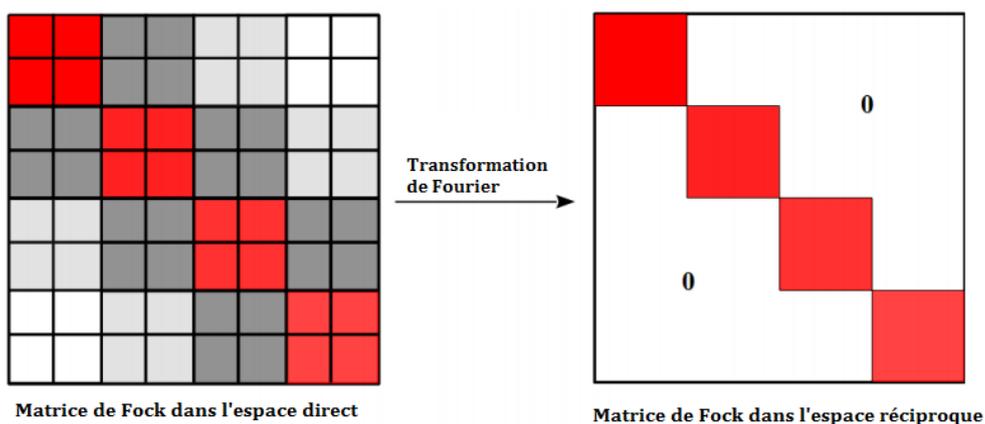
## 2.6.2 Le théorème de Bloch

En 1928, Felix Bloch [55] a annoncé un théorème qui discute les conséquences de la symétrie du solide sur les calculs de fonctions d'onde. Le théorème de Bloch dit que dans un solide périodique la fonction d'onde unique dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique. cette dernière a la périodicité du réseau de Bravais de même que le potentiel cristallin.

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}_L) = \exp(i\vec{k}\vec{R}_L)\Psi_k(\vec{r}) \quad (2.27)$$

où  $k$  est le vecteur de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique, et  $R_L$  le vecteur de la maille direct. Le second terme de droite peut être exprimé par un développement en ondes planes ayant pour vecteur d'ondes les vecteurs de la maille réciproque du cristal.

La première zone de Brillouin est un ensemble restreint de vecteurs  $k$  avec la propriété qu'il y en a pas deux équivalents, pourtant chaque  $k$  possible est équivalent à un (et un seul) vecteur dans la première zone de Brillouin. Par conséquent, si nous restreignons  $k$  à la première zone de Brillouin, alors chaque état de Bloch a un vecteur unique  $k$ . Par conséquent, la première zone de Brillouin est souvent utilisée pour représenter tous les états de Bloch sans répétition, (voir Figure 2.2).



**FIGURE 2.2** – La représentation matricielle de l’opérateur hamiltonien de Fock dans les espaces directs et réciproques. Une matrice bloc-diagonale exempte de répétition n’a pu être obtenue que pour l’espace réticulaire réciproque. Les transformations de Fourier permettent de passer des espaces directs aux espaces réciproques et vice versa.

### 2.6.3 Développement sur une base d’ondes planes

Le problème qui consiste à calculer un nombre infini de fonctions d’ondes monoélectroniques, revient par application du théorème de Bloch à la simplification du système infini d’équations en un système fini mais pour un nombre infini de points  $k$ , de même, le calcul de l’énergie du système revient à l’intégration de la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise et minimale, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible et utiliser les symétries du système. Ceci nécessite l’utilisation d’un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul.

Les fonctions d’ondes propres à chaque point  $k$  sont exprimées dans une base d’ondes planes discrètes dont les vecteurs d’onde sont des vecteurs  $G$  du réseau réciproque du cristal. Les conditions aux limites sont également prises en compte par le théorème de Bloch :

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_G C_G(k) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (2.28)$$

Où le vecteur du réseau réciproque  $G$  est défini par un triplet d’entiers  $(n_1, n_2, n_3)$  comme suit :

$$\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3 \quad (2.29)$$

Pour chaque fonction d'onde propre, correspond un poids  $C_G(\mathbf{k})$  représentant une énergie cinétique inférieure. Cette énergie doit être à une énergie de coupure (cutoff energy) c'est-à-dire :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.30)$$

Dans le cas où les coefficients associés aux ondes planes sont trop faibles, i.e. le nombre d'ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour une représentation précise des fonctions d'onde et la densité de charge. Ceci justifie l'introduction d'un rayon de coupure (cutoff radius) qui permet de réduire la gamme en énergie et donc la base d'ondes planes utilisée sans retirer d'information puisque les ondes planes possédant une énergie cinétique grande jouent un faible rôle. En pratique, il est également important de vérifier la convergence de l'énergie du système avec l'augmentation de l'énergie de coupure.

#### 2.6.4 Équations de Kohn-Sham dans une base d'ondes planes

À fin d'établir les équations de Kohn-Sham dans l'espace de Fourier [56, 57] pour un système à  $N$  cellules et  $n$  électrons à chaque itération de la boucle autocohérente. En prenant en considération que les coefficients associés à une onde plane de forte énergie cinétique sont négligeables devant ceux associés à une onde plane de faible énergie cinétique. Ce chemin de résolution va nous permettre de passer d'un problème à valeurs propres à un problème matriciel. Il suffit de substituer l'équation (2.30) dans l'équation d'énergie suivante et en intégrer sur  $r$ .

$$E = 2 \sum_i \Psi_i \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V_{ion} \rho(r) d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] + \frac{1}{2} \sum \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (2.31)$$

On obtient l'équation scalaire suivante :

$$\sum_{G'} [ |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion} |G - G'| + V_{xc} |G - G'| ] C_i^k(G') = \epsilon_i C_i^k(G') \quad (2.32)$$

$\delta_{GG'}$  est le symbole de Kronecker

Les solutions de l'équation (2.32) sont obtenues par diagonalisation de l'hamiltonien  $H$ , dont le terme d'énergie cinétique est diagonal et les différents potentiels sont calculés dans l'espace de Fourier. La taille de la matrice est déterminée par la valeur de l'énergie de coupure. Cette méthode a de nombreux avantages, tel que : - On peut réduire les

erreurs dues au fait que la base est incomplète en augmentant le cut-off en énergie.

- Le critère de convergence est donc facilement ajustable.
- Le calcul des forces est grandement simplifié.
- Les éléments de matrice sont très simples à calculer.
- Le calcul de certains termes est très facile en utilisant la Transformée de Fourier Rapide (FFT) pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque

### 2.6.5 Code SIESTA

Le terme SIESTA (acronyme de Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms), est un code de calcul des structures électroniques en dynamique moléculaire *ab initio*. Il a été développée par un groupe de chercheurs espagnols à partir de 1995 (E. Artacho, P. Ordejón, D. Sánchez Portal et J. M. Soler) [58, 59, 60, 61].

Le code SIESTA est basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité «DFT» combinée au formalisme des pseudopotentiels. Pour traiter le problème d'échange et corrélations entre électrons, il utilise deux types d'approximations, qui sont l'approximation de la densité locale (LDA-LSDA), ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les électrons de valence sont décrits par des pseudopotentiels à norme conservée ou bien par des pseudopotentiels ultra doux. Dans ce code, les fonctions d'ondes sont exprimées comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (LCAO).

La méthode SIESTA utilise aussi les conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. Elle facilite la résolution numérique des équations de Kohn-Sham correspondant aux différentes interactions utilisant la méthode d'ordre  $N$  à fin d'étudier les systèmes constitués de milliers d'atomes. En ce qui concerne notre travail, nous allons utiliser ce code pour l'étude de l'effet de la variation du paramètre de maille sur les propriétés magnétique du fer massif (bulk).

Le code SIESTA, nous offre le choix entre deux méthodes différentes pour la résolution des équations de Kohn et Sham, la méthode standard de la DFT (méthode dite d'ordre  $N^3$ ) ou la méthode linéaire dite d'ordre  $N$ .

#### 2.6.5.1 Approximation des pseudoorbitales atomiques (PAO's)

Les pseudopotentiels peuvent être utilisés non seulement avec une base d'ondes planes, mais avec différentes formes de fonctions de bases comme les gaussiennes ou les orbitales atomiques. Le choix de la base joue un rôle important dans la précision des résultats et les temps de calcul.

L'utilisation des pseudopotentiels avec une base d'orbitales atomiques nécessite des orbitales de bases adaptées. Pour cela nous utiliserons des pseudoorbitales atomiques

localisées (PAOs) dont le confinement est obtenue par l'addition d'un paramètre  $\Delta E_{PAO}$  (Energie d'excitation : *shift energy*) à la fonctionnelle de l'énergie de Kohn et Sham.

A l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_l^c$  dit rayon de confinement, les pseudoorbitales atomiques sont nulles (confinées). A l'intérieur de cette sphère les PAOs s'écrivent comme le produit d'une orbitale radiale  $\phi_{nl}$  d'indice (n et l) par un harmonique sphérique  $Y_{lm}$ .

$$\phi_{nl}(r) = 0 \quad r > r_l^c \quad (2.33)$$

Plus l'énergie d'excitation est petite, plus le rayon de confinement de l'orbitale l est grand et les calculs sont plus rigoureux. L'ensemble des orbitales correspondantes à la même dépendance angulaire ( $lm$ ), mais de dépendances radiales différentes, forment une base appelée :

- Base simple  $\zeta$  (SZ) : on a une seule fonction radiale par moment angulaire.
- Base double  $\zeta$  (DZ) : on a deux fonctions radiales par moment angulaire.
- Base multiple  $\zeta$  : on a plusieurs fonctions radiales par moment angulaire.

### 2.6.5.2 La base simple $\zeta$

Dans le cas d'une base minimale (simple  $\zeta$ ), on utilise la méthode proposée par Sankey et Niklewski [67] où les fonctions de base sont les pseudofonctions d'ondes numériques  $\phi_l(r)$  propres du pseudopotentiel atomique  $V_l^{ps}(r)$ . Ces fonctions sont les solutions de l'équations suivante :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] \phi_{nl}(r) = (\varepsilon_{nl} + \Delta E_{PAO}) \phi_l(r). \quad (2.34)$$

L'énergie d'excitation  $\Delta E_{PAO}$  assure le confinement des fonctions de bases dans une sphère de rayon  $r_l^c$ . Dans le code SIESTA, la même énergie d'excitation  $\Delta E_{PAO}$  est utilisée pour toutes les orbitales  $l$ , ce qui donne un rayon de confinement  $r_l^c$  adapté à chaque valeur du moment angulaire l et à chaque espèce atomique.

### 2.6.5.3 La base multiple $\zeta$

Dans la méthode de décomposition de la norme de valence (split valence), utilisée par le code SIESTA, les premières  $\zeta$ 's forment une combinaison linéaire de gaussiennes

contractées, déterminées de manière variationnelle et ajustées de sorte à reproduire la queue de la PAO de départ.

La seconde  $\zeta$  est séparée de la combinaison contractée (la moins décroissante). Au delà d'un rayon  $r_l^s$  (*split radius*), la seconde  $\zeta$  a la même queue que la première  $\zeta$ , mais à l'intérieur de ce rayon elle s'écrit sous la forme polynomiale suivante :

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r_l(a_l - b_l r^2) & r < r_l^s. \\ \phi_l^{1\zeta} & r > r_l^s. \end{cases} \quad (2.35)$$

Les paramètres  $a_l$  et  $b_l$  sont déterminés par la condition de continuité imposée à la fonction  $\phi_l^{2\zeta}$  ainsi qu'à sa première dérivée au point  $r = r_l^s$ .

Il est possible de réduire le nombre d'éléments de matrice non nuls tout en conservant la nature variationnelle de la base. Pour cela nous choisissons de travailler avec les fonctions  $\phi_l^{2\zeta}(r) - \phi_l^{1\zeta}(r)$ , qui ont la croissance des fonctions atomiques pour  $r > r_l^s$  mais elles sont nulles à l'intérieur de la sphère de rayon  $r_l^s$ .

#### 2.6.5.4 Les orbitales de polarisation

Lors de la formation des liaisons chimiques, les orbitales atomiques de valence sont déformées et n'ont pas la même forme que celles de l'atome isolé. Pour augmenter la flexibilité de la base utilisée et tenir compte de ces distorsions, on introduit des fonctions qui correspondent à des orbitales atomiques, qui à l'état fondamental sont inoccupées (elles présentent une valeur plus élevée pour le nombre quantique  $l$  par rapport aux orbitales occupées).

Il existe deux méthodes pour ajouter une orbitale correspondant à un moment angulaire supérieur :

- La première est l'utilisation d'une pseudoorbitale obtenue pour un moment  $l+1$  or une telle orbitale est souvent trop étendue et peut être non liante.

- La seconde méthode, consiste à prendre une pseudoorbitale atomique  $\phi_{lm} = \phi_l \cdot Y_{lm}$  correspondante à la valeur maximale du moment angulaire  $l$ . Cette orbitale est polarisée par l'application d'un faible champs électrique dans la direction  $z$  (champs électrique crée par un second atome). On applique la théorie des perturbations au premier ordre et au lieu d'avoir une superposition de deux orbitales associées à  $\phi_l$  et centrées respectivement sur le premier et le second atome, on aurait plutôt une superposition de deux orbitales  $\phi_{l+1}$  et  $\phi_l$  centrées toutes les deux sur le premier atome (l'atome perturbé) et l'énergie de cet atome sera abaissée d'une quantité  $E_l$ , ainsi l'orbitale de polarisation est la solution de l'équation suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{2r dr^2} + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + v_l(r) - E_l \right] \phi_{l+1}(r) = \varepsilon \phi_{l+1}(r). \quad (2.36)$$

Pour les système de basse dimensionnalité comme les agrégats, les bases simple- $\zeta$  (SZP) et double- $\zeta$  polarisée(DZP) permettent de décrire correctement les structure géométriques, les propriétés magnétiques et donnent de meilleurs résultats que les ondes planes.



---

# Évolution du moment magnétique du fer fcc et bcc en fonction du paramètre de réseau

---

Ce chapitre est consacré à l'étude de relation entre les propriétés magnétiques et le paramètre de maille dans le cas du fer. Cette étude se déroule en deux parties. La première partie est consacrée au fer dans la phase bcc, et la seconde partie au fer dans la phase fcc.

### 3.1 Problématique initiale et objectifs

Le travail réalisé avec le code de calcul SIESTA porte sur l'étude de l'évolution de l'état magnétique du Fer massif quant le paramètre de maille varie (change). La variation du paramètre de maille peut être induite par des phénomènes physiques tel qu'une variation de la température, une variation de la pression, un champ électromagnétique...etc.

Le code SIESTA est en effet réputé pour sa capacité à donner accès à des temps de dynamique relativement importants, et aussi à modéliser des systèmes de tailles significatives. L'intérêt de cette étude est double, d'une part la compréhension fondamentale du comportement de la structure magnétique par l'approximation de gradient généralisé (GGA), pour laquelle il n'existe aucun résultat dans la littérature (coté scientifique). D'autre part dans l'application technologique à savoir l'enregistrement magnétique à haute densité.

Les objectif directs de notre travail sont :

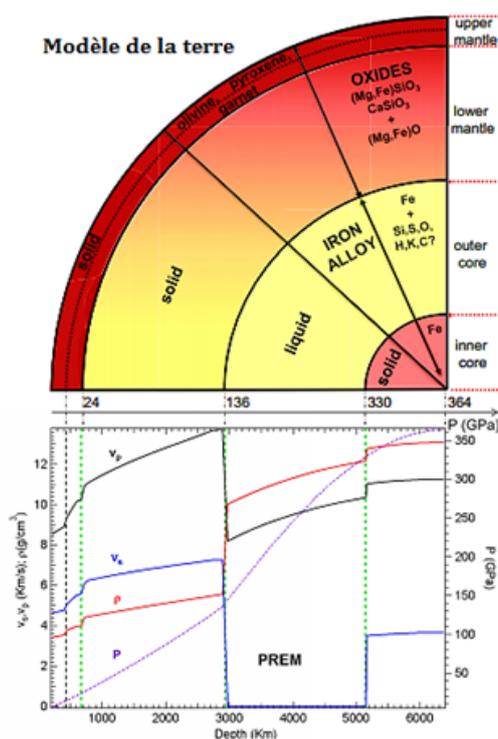
- Étude des propriétés magnétiques et en particulier leur évolution en fonction des

paramètres de maille.

- Étude des propriétés géométriques.

### 3.2 Le fer : Un élément complexe et controversé

Le fer [Fe, Z=26] peut être considéré comme un choix évident pour commencer à étudier les systèmes magnétiques et donc polarisés en spin. Dans la nature, Fe existe sous une structure cubique centrée ferromagnétique. Il présente un intérêt majeur pour la géophysique en tant que principal constituant du noyau terrestre [62]. Le profil préliminaire du modèle terrestre de référence (PREM) [63], mis en place en 1981, est l'un des modèles sismologiques mondiaux les plus utilisés. Selon ce modèle (voir Figure 3.1), le noyau (intérieur et extérieur) est considéré comme étant principalement composé de Fe.



**FIGURE 3.1** – En bas : Profils du modèle préliminaire de référence terrestre (PREM) [63] à l'intérieur de la terre : vitesses  $v_s$  et  $v_p$ , densité  $\rho$  et pression  $P$ . Les quatre discontinuités sismologiques (lignes pointillées) séparent la terre en différentes coquilles. En haut : Modèle de composition correspondant de la terre en fonction de la profondeur. Les pressions aux interfaces entre chaque couple de coques sont également indiquées.

En effet, le fer est un matériau très complexe où les effets d'ordre magnétique et de corrélation jouent un rôle important, pour ces raisons, les propriétés électroniques et des

### Chapitre 3 : Évolution du moment magnétique du fer fcc et bcc en fonction du paramètre de réseau

réseaux du fer sont encore loin d'être comprises.

Le fer appartient à la première série des métaux transition et il peut former une large gamme de composés principalement aux états d'oxydation +2 et +3. Il est un matériau ferromagnétique aux conditions ambiantes, et sa configuration électronique est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . Grâce à ses particularités et son abondance sur notre planète, l'intérêt pour les propriétés et le diagramme de phases du fer couvre différents domaines, notamment en géophysique, métallurgie et science des matériaux.

Le diagramme de phase du fer (voir Figure 3.2) est composé de quatre phases allotropiques à pression ambiante : La phase  $\epsilon$  (hcp), la phase  $\gamma$  (fcc), et les deux phases  $\alpha$  et  $\delta$  (bcc).

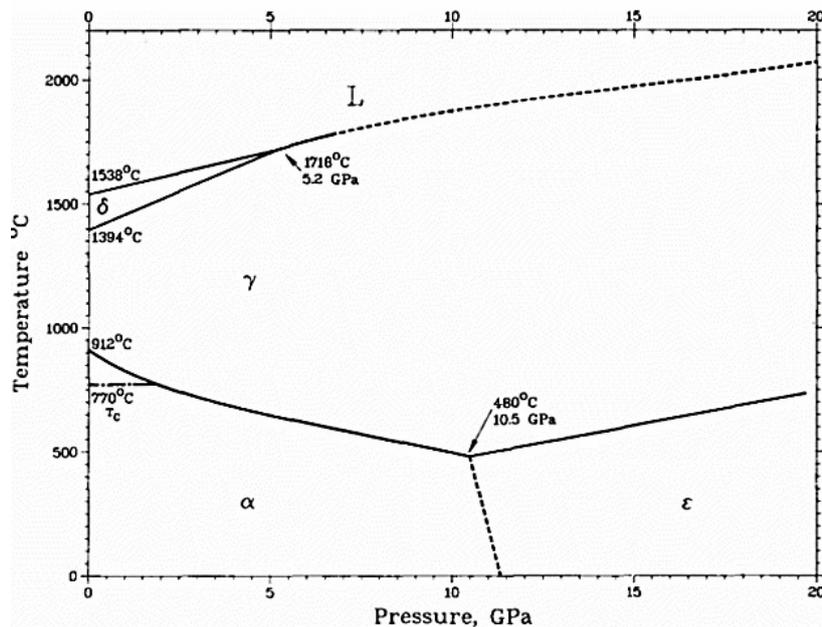


FIGURE 3.2 – Diagramme de phase basse pression-basse température du fer. Les quatre phases solides de Fe sont représentées avec sa phase liquide [64].

La description des phases bcc et fcc du fer est un exemple typique d'applications pour les méthodes théoriques qui cherchent à améliorer la description des corrélations électroniques, au-delà de la DFT LDA ou CGA, ce qui est dans le cadre de ce travail.

## 3.3 Pseudopotentiel et Base de projection de Fe

### 3.3.1 Pseudopotentiel de Fe

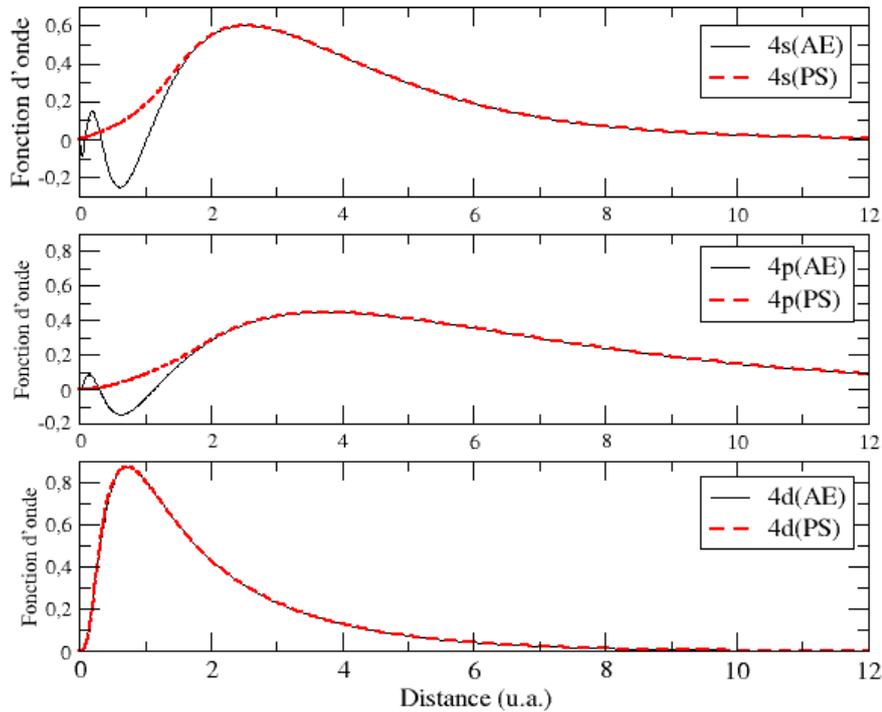
Pour générer un pseudopotentiel à norme conservée suivant le schéma de Troullier-Martins pour l'atome de fer, nous allons procéder de la manière suivante :

1- L'atome de fer est assimilé à un pseudo-atome, dont le coeur est constitué du noyau plus les 18 électrons des couches internes ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ), tandis que la partie de valence est formée par les huit électrons des couches externes.

2- Pour les électrons de valence, on prendra la configuration de l'état fondamental ( $4s^2 3d^6 4p^0 4f^0$ ). Si les tests qui seront effectués sur le pseudopotentiel généré à partir de cette configuration s'avèrent non concluants, d'autres configurations seront testées.

La distance inter atomique pour le dimer de fer, mesurée expérimentalement est de 2.02 [65], or avec un pseudopotentiel généré à partir de la configuration électronique à l'état fondamental, nous obtenons une distance interatomique de 2.13 Å pour le dimer de fer. Un deuxième pseudopotentiel généré à partir d'une nouvelle configuration électronique de valence ( $4s^1 3d^7 4p^0 4f^0$ ) donne une distance interatomique de 2.02 Å pour le dimer de fer, ce qui est un bon accord avec la valeurs expérimentale [65].

3- Les fonctions d'ondes associées aux électrons de valence, oscillant très rapidement dans la région de coeur et présentent des nœuds. La représentation et la description de ces fonctions nécessitent un grand nombre de fonctionde bases. Ce problème peut être contourné en remplaçant les fonctions d'ondes réelle (AE) par des pseudofonctions d'ondes lisses et sans nœuds dans la région de coeur. Ces pseudofonctions d'ondes (PS) doivent être identiques aux fonctions d'ondes réelles (AE) à l'extérieur de cette région. Pour satisfaire à ces critères, les rayons de coupure doivent être optimisés pour chacune des orbitales de valence (4s, 3d, 4p, et 4f) voir Figure 3.3 suivante :



**FIGURE 3.3** – Les fonctions d’ondes réelles pour les orbitales 4s, 4p, et 3d sont représentées en trait noir. Les pseudofonctions d’ondes associées aux orbitales 4s, 4p, et 3d obtenues respectivement avec des rayons de coupures de 2.30 u.a., 2.00 u.a., et 0.85 u.a. sont représentées en rouge

À partir des fonctions radiales tous électrons (AE) et les pseudofonctions d’onde (PS) représentées sur la figure 3.3. Si pour les orbitales 4s et 4p, le choix du rayon de coupure est assez classique, i.e. qu’on le prend légèrement inférieur au dernier pic de la fonction d’onde radiale ; en revanche pour l’orbitale 4d ce choix est un peu plus délicat. En effet, contrairement aux orbitales 4s et 4p, la fonction d’onde de l’orbitale 4d ne possède pas de nœuds et elle est très piquée.

On remarque que pour  $r_c=2.00$  u.a., les pseudofonctions d’ondes associées aux orbitales 4s et 4p sont lisses dans la région de cœur et les pseudopotentiels varient plus lentement avec une courbure nulle à l’origine. Donc qu’en ajustant le rayon de coupure à  $r_c=2.00$  u.a. Ce choix fait nous obtenons le meilleur compromis.

Le quatrième paramètre qui doit être optimisé est le rayon de cœur  $r_{core}$  (core radius). Pour cela, nous avons réalisé des test avec les valeurs de 0,40, 0.60, 0.70, 0,80, et 0,90 Å.

### Chapitre 3 : Évolution du moment magnétique du fer fcc et bcc en fonction du paramètre de réseau

Les résultats des tests réalisés sur le dimer du fer  $\text{Fe}_2$  sont récapitulés dans le Tableau 3.1.

$r_{core}(\text{Å})$	0.40	0.60	0.70	0.80	0.90
Distance interatomique (Å)	2.16	2.04	2.04	2.02	2.03
Moment magnétique $\mu_B$	3.18	3.04	3.04	3.02	3.04

**TABLE 3.1** – Distance interatomique et moment magnétique par atome obtenues avec des pseudopotentiels respectivement générés avec les rayons de cœur énumérés.

Le pseudopotentiel généré avec un rayon de cœur de 0,80 Å prédit une distance interatomique de 2.02 Å pour le dimer de fer. Ce résultat est en accord avec la valeur expérimentale.

#### 3.3.2 Base de projection de Fe

Le confinement des orbitales atomique est obtenu par l'ajout d'un terme supplémentaire d'énergie dans l'expression du hamiltonien. Cette énergie est connu sous l'appellation énergie d'excitation, et elle est notée  $E_{PAOs}$  (*Shift Energy*). Plus l'énergie d'excitation est grande, plus les rayons de confinement est faible et les calculs sont de plus rigoureux. Mais, l'inconvénient d'un tel choix alourdit les calculs en temps et en mémoire. D'où, la nécessité de trouver un compromis entre la rigueur des calculs et leurs faisabilité. Le critère d'un choix optimal consiste à choisir une énergie  $E_{PAOs}$  aussi faible que possible sans perdre en précision.

Dans cet ensemble, les atomes de fer peuvent être placés dans un environnement qui le polarise dans une certaine direction. D'où l'utilisation des bases comme DZ ne permettra pas de décrire cette déformation, car les orbitales s ont une symétrie sphérique. Par contre, si on ajoute une fonction de type p la polarisation peut être décrite, car le mélange d'une orbitale p à une orbitale s brise la symétrie.

Nous avons réalisé une série de tests qui consistent à calculer l'énergie de cohésion du dimer ( $\text{Fe}_2$ ) et observer sa variation en fonction de la taille de la base pour une valeur donnée de l'énergie d'excitation  $E_{PAOs}$ . Les résultats de ces tests sont illustrés sur la figure 3.4.

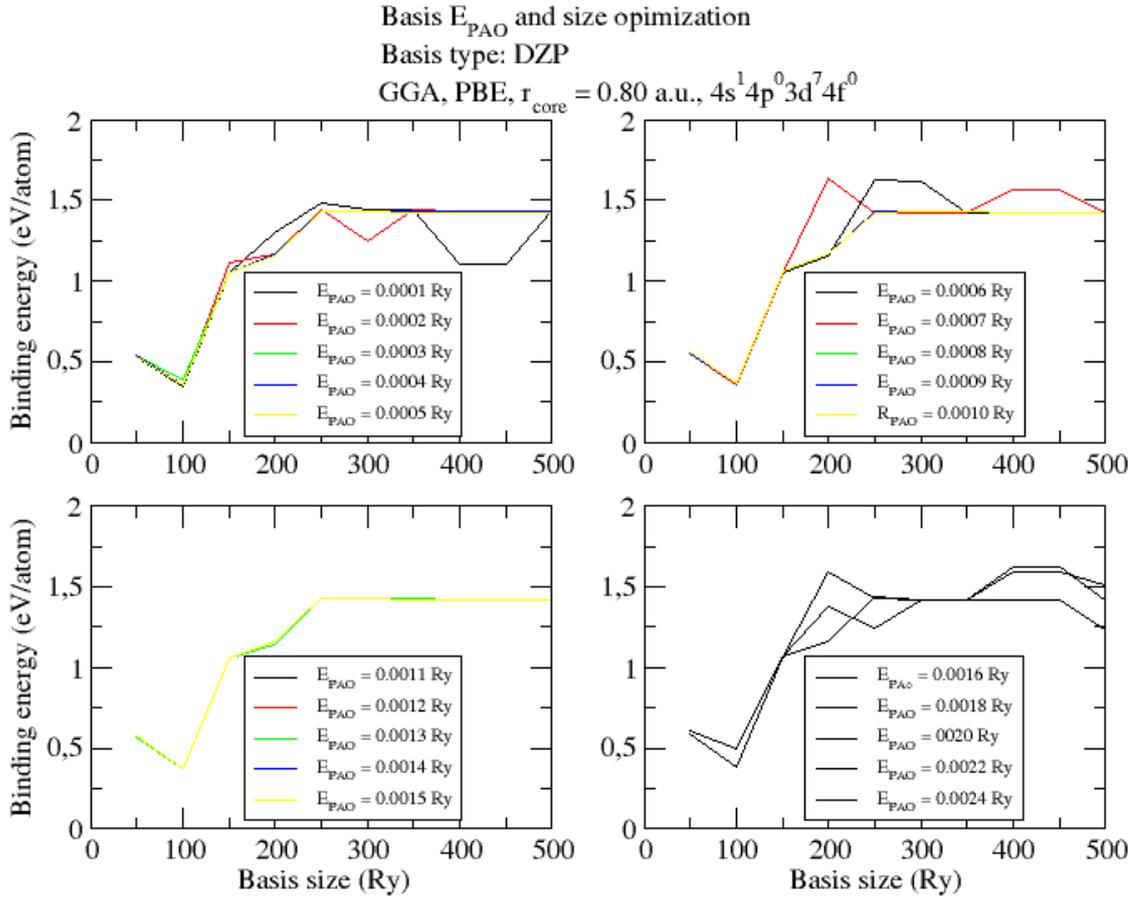


FIGURE 3.4 – Variation de l'énergie de cohésion du dimer  $Fe_2$  en fonction de la taille de la base pour différentes énergies d'excitation  $E_{\text{PAOs}}$ .

Les courbes représentées sur la figure 3.4 montrent que dans le cas où les bases sont générées avec des énergies d'excitation de 0.0001 Ry et 0.0010 Ry, l'énergie de cohésion du dimer de fer varie fortement avec la taille de base et ne stabilise qu'à partir d'une taille de base de 350 Ry, cela signifie que cette plage d'énergies d'excitation au total ne donnera pas des résultats fiables. Et c'est pareil pour la plage d'énergie d'excitation entre 0.0016 Ry et 0.0024 Ry, l'énergie de cohésion varie fortement et clairement et ne se stabilise plus. Pour des énergies  $E_{\text{PAOs}}$  comprise entre 0.0011 Ry et 0.0015, la variation de l'énergie de cohésion est négligeable avec une base dont la taille est supérieure à 250 Ry.

Pour affiner d'avantage le choix de l'énergie d'excitation à partir de laquelle les fonctions de bases seront construites, et afin d'obtenir des résultats fiables ; nous avons pris une valeur d'énergie d'excitation de cette gamme, qui est de 0.0012 Ry.

### Chapitre 3 : Évolution du moment magnétique du fer fcc et bcc en fonction du paramètre de réseau

Ceci nous permet de dire qu'une base générée avec des fonctions Double Zêta Polarisée (DZP) dont l'énergie de confinement est de 0.0012 Ry et dont la taille est fixé à 300 Ry peut décrire correctement la structure géométrique et magnétique du fer en volume.

Pour s'assurer à la fois de l'efficacité de la base et de la transférabilité du pseudopotentiel générés, on peut faire un calcul de grandeurs caractéristiques du métal comme le volume d'équilibre ou le module d'incompressibilité, nous verrons que, un calcul pseudopotentiel conduit au même niveau de précision que les calculs tous électrons par rapport aux résultats expérimentaux tout en offrant un champ plus large d'étude et une plus grande souplesse de traitement. Nous avons réalisé des calculs sur le plus petit système à base du fer  $\text{Fe}_2$  (voir Figure 3.5), ainsi que sur un gros système qui est le fer massif (calcul du Bulk Modulus du fer bcc Figure 3.6 ).

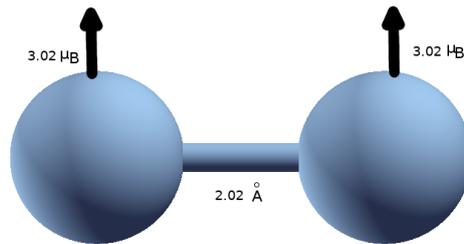


FIGURE 3.5 – Structure géométrique et magnétique du dimer du Fer

Les propriétés géométriques et magnétiques du fer obtenu sont en bon accord avec les résultats expérimentaux qui mesurent une distance interatomique de 2.02 Å. Pour ce test le pseudopotentiel ainsi que la base de projection choisit sont bons.

Les paramètres du pseudopotentiel et des bases ont été optimisés en se référant aux résultats expérimentaux disponibles pour le dimer, d'où le caractère déterminant du second test. Ce dernier consiste à calculer le Bulk Modulus (une mesure de la capacité d'une substance à supporter des changements de volume lorsqu'elle est comprimée de tous les côtés) du fer bcc. À partir d'une courbe  $E(V)$  discrète que nous avons tracé (voir Figure 3.6), nous avons classiquement "fitté" une équation d'état dite de Birch-Murnaghan, qui est un polynôme d'ordre 3.

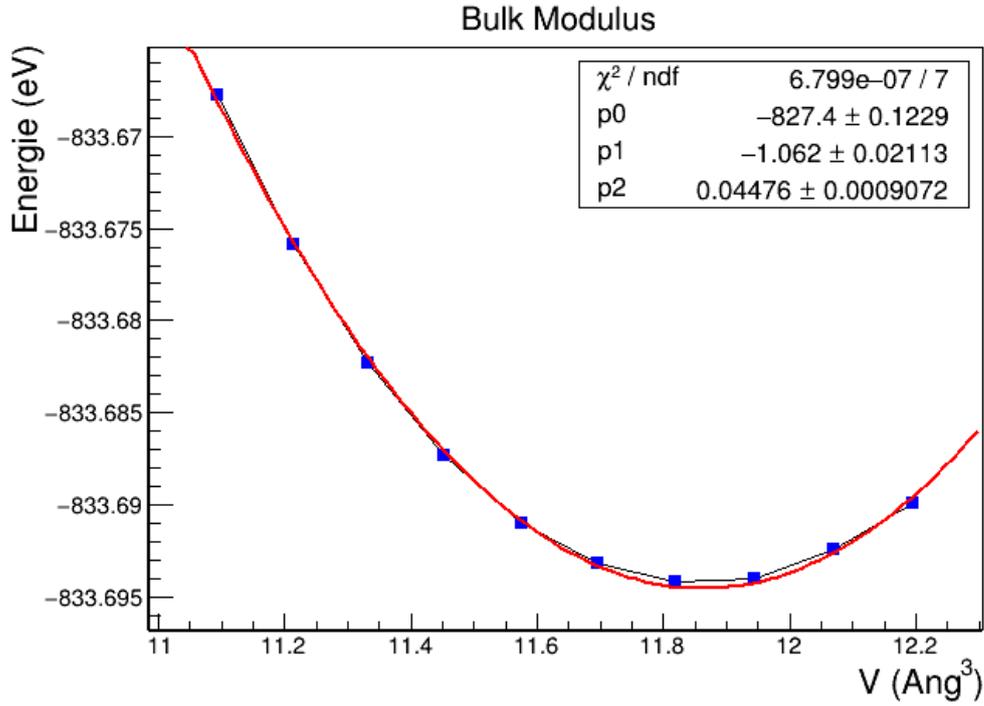


FIGURE 3.6 – Énergie de cohésion du fer bcc en fonction du volume de la maille. Les valeurs calculées sont représentées avec des carrés bleu , et la courbe en rouge représente l'ajustement par un polynôme de second ordre.

Dans l'équation d'état de Birch-Murnaghan :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \frac{V_0}{V} \right]^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^3 B' + \left[ \frac{V_0}{V} \right]^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^2 \left[ 6 - 4 \frac{V_0}{V} \right] \quad (3.1)$$

$V_0$  représente le volume à l'état d'équilibre,  $V$  le volume,  $B_0$  le Bulk Modulus, et  $B'$  la dérivée du Bulk Modulus.

La dérivée seconde de l'énergie en fonction du volume serait :

$$\frac{d^2 E}{d^2 V} = \frac{B_0}{V} \quad (3.2)$$

Donc on aura :

$$B_0 = V \frac{d^2 E}{d^2 V} \quad (3.3)$$

Comme le montre la Figure 3.6, l'ajustement par un polynôme de second ordre des

### **Chapitre 3 : Évolution du moment magnétique du fer fcc et bcc en fonction du paramètre de réseau**

---

valeurs calculées nous donne l'expression de la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume :

$$E = P_0 + P_1V + P_2V^2 \quad (3.4)$$

$P_0$  est l'énergie à l'état d'équilibre ( $E_0$ ),  $P_1$  et  $P_2$  sont aussi des énergies données respectivement par unité de volume et de carré de volume (leurs valeurs sont indiquées dans la figure 3.6).

D'où, l'expression qui nous permet de calculer le Bulk Modulus :

$$B_0 = 2P_2V_0 \quad (3.5)$$

On déduit la valeur du Bulk Modulus qui est de 171.43 GPa, cette valeur est en très bon accord avec la valeur mesurée expérimentalement et qui est comprise entre 169 et 178 GPa [66, 67, 68]. Donc, le pseudopotentiel ainsi que les bases que nous avons générés sont fiables et robustes.

Pour le volume d'équilibre et le paramètre de maille, nos résultats GGA-NLCC sont en accords proches des valeurs expérimentales. Nous avons obtenu une valeur de 11.84 Å<sup>3</sup> pour le volume à l'équilibre, et paramètre de maille de 2.87 Å

## **3.4 Évolution de l'état magnétique du fer en fonction du paramètre de maille**

### **3.4.1 Propriétés magnétique du fer bcc**

Les calculs ont été réalisés séparément sur les deux configurations ferromagnétiques (FE) et antiferromagnétique (AF). L'objectif est de calculer l'énergie de cohésion et le moment magnétique pour différentes valeurs du paramètre de maille. Les résultats obtenus pour les deux configurations magnétiques sont représentés sur la Figure 3.7.

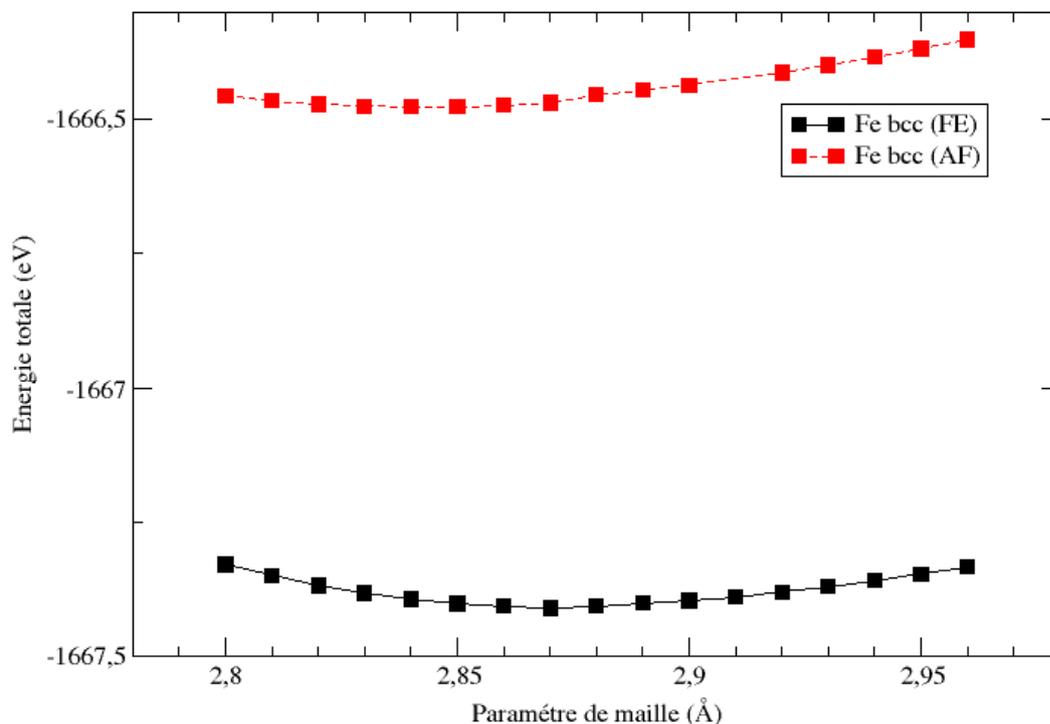


FIGURE 3.7 – Les courbes en rouge et en noir représentent l'énergie totale du fer bcc respectivement dans les phase antiferromagnétique (AF) et ferromagnétique (FE)

La courbe de Figure 3.7, montre que le fer bcc est plus stable dans une configuration ferromagnétique (FE). Et l'écart d'énergie entre ces deux états (FE et AF) est important, et cela quelque soit le paramètre de maille. Bien évidemment cela reste valable tant que les atomes restent liés car au-delà d'une certaine distance entre les atomes la structure cessera d'exister. On sera alors dans le cas d'atomes libres.

Pour le fer bcc, on obtient une structure ferromagnétique avec un paramètre de maille de 2.87 Å et un moment magnétique de 2.28  $\mu_B$  par atome. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures de Sutton et al [69] qui ont mesuré un paramètre de maille de 2.8662 Å. Les résultats de nos calculs sont illustrés par les Figure 3.8 (qui est un zoom de la figure 3.7 mais seulement pour le cas ferromagnétique) et Figure 3.9.

Chapitre 3 : Évolution du moment magnétique du fer fcc et bcc en fonction du paramètre de réseau

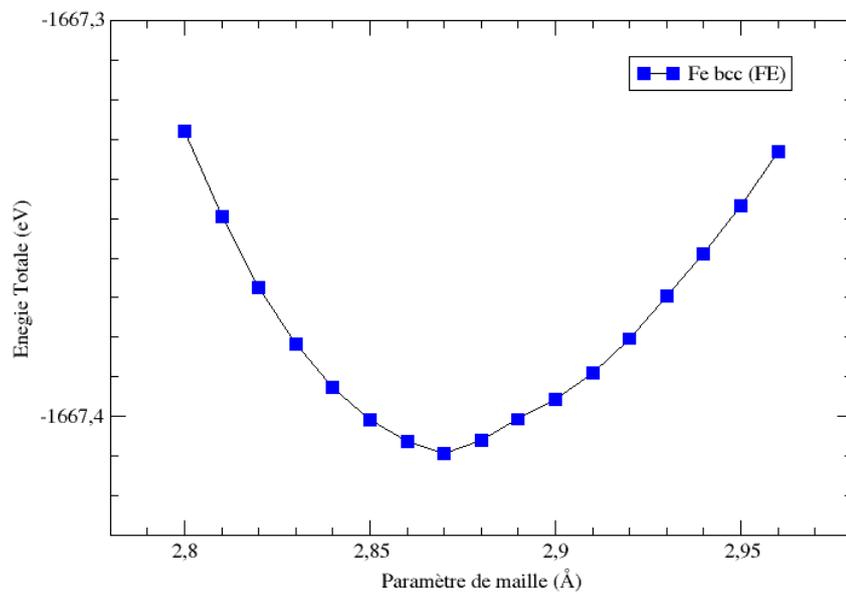


FIGURE 3.8 – Énergie totale du fer bcc (FE) en fonction du paramètre de maille.

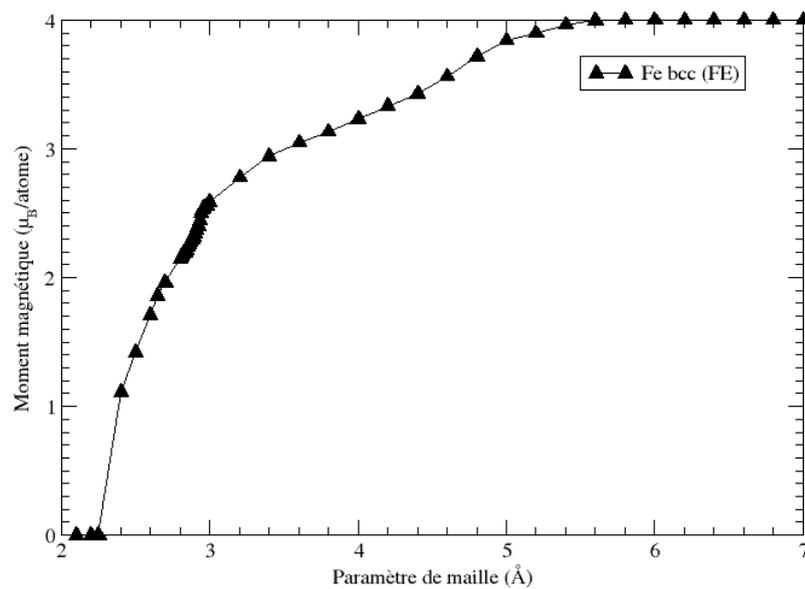


FIGURE 3.9 – Moment magnétique de fer bcc (FE) en fonction du paramètre de maille.

### ***Chapitre 3 : Évolution du moment magnétique du fer fcc et bcc en fonction du paramètre de réseau***

---

Sur la Figure 3.9 on distingue trois zones. Dans la partie gauche où le paramètre de maille est inférieur à  $2.30 \text{ \AA}$ , le moment magnétique par atome est nul. Le fer est dans un état paramagnétique. Pour un paramètre de maille compris entre  $2.30 \text{ \AA}$  et  $5.60 \text{ \AA}$ , le moment magnétique est non nul et augmente avec le paramètre de maille jusqu'à  $4.00 \mu_B$  (moment magnétique de l'atome libre). Dans cette zone le fer bcc est dans un état ferromagnétique.

La transition de phase de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique s'effectue pour un paramètre de maille critique compris entre  $2.25 \text{ \AA}$  et  $2.30 \text{ \AA}$ . Au-dessus de  $2.60 \text{ \AA}$ , la structure se disloque et on aura un gaz d'atomes libre.

### 3.4.2 Propriétés magnétique du fer fcc

Nous avons effectué des calculs sur les deux configurations ferromagnétiques (FE) et antiferromagnétique (AF). Tous ces calculs ont été réalisés séparément. Sur la Figure 3.10, nous avons représenté les énergies totales obtenues par rapport à la variation du paramètre de maille.

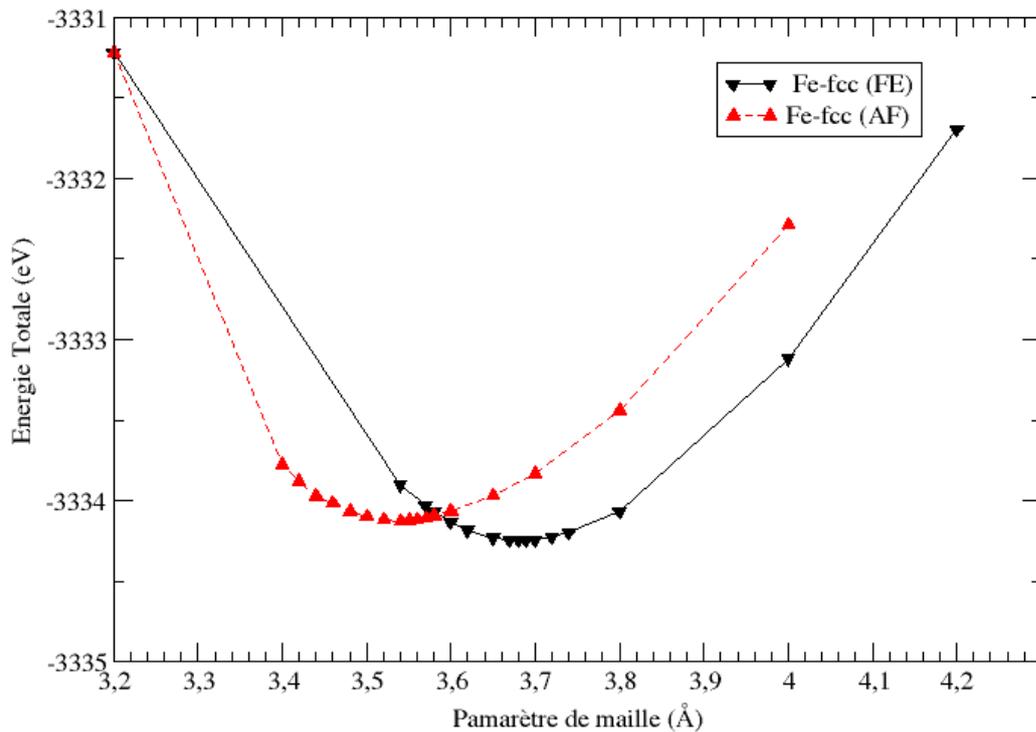


FIGURE 3.10 – Les courbes en rouge et en noir représentent l'énergie totale du fer (fcc) respectivement dans les états antiferromagnétique et ferromagnétique.

La courbe de Figure 3.10 représentant l'énergie totale du fer fcc à l'état ferromagnétique (FE) en fonction du paramètre de maille se place légèrement au-dessus de la courbe associée à l'état antiferromagnétique (AF). Le fer fcc est plus stable à l'état ferromagnétique (FE), et l'écart d'énergie entre ces deux états est très faible. Cette écart n'est que de 0,12 eV (pour des énergies d'équilibre de références  $E_0(FE)=-3334,08$  eV et  $E_0(AF)=-3334,20$  eV). Le paramètre de maille à l'état d'équilibre pour le fer fcc à l'état ferromagnétique est de 3,68 Å, tandis que dans le cas du fer fcc à l'état antiferromagnétique est de 3,54 Å.

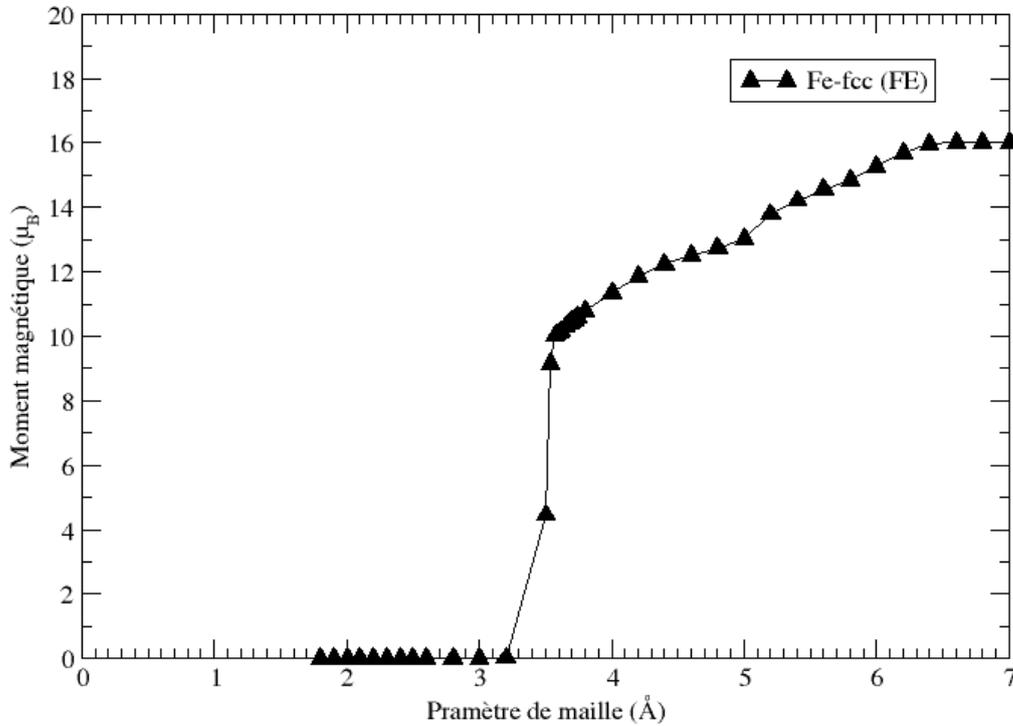


FIGURE 3.11 – Évolution du moment magnétique du fer fcc dans l'état ferromagnétique (FE) en fonction du paramètre de maille.

Sur la Figure 3.11, on distingue trois zones. Dans la partie gauche où le paramètre de maille est inférieur à 3.25  $\text{\AA}$ , le moment magnétique par atome est nul. Le fer est dans un état paramagnétique. Quand le paramètre de maille est supérieur à 3.25  $\text{\AA}$ , le moment magnétique est non nul et augmente brutalement avec le paramètre de maille jusqu'à, et cette croissance devient moins rapide lorsque le paramètre maille passe au dessus de 3.60  $\text{\AA}$ . Dans cette dernière partie, le moment magnétique augmente avec le paramètre de maille jusqu'à atteindre la valeur de 16  $\mu_B$  soit un moment de 4.00  $\mu_B$  par atome (moment magnétique de l'atome libre)

### 3.5 Étude comparative et discussion

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour traiter les interactions d'échange et corrélation. Au lieu de faire des calculs all electrons qui sont coûteux en termes de mémoire, de puissance, et de temps, nous avons

### Chapitre 3 : Évolution du moment magnétique du fer fcc et bcc en fonction du paramètre de réseau

optez pour la méthode des pseudopotentiel. Et pour cela, nous avons utilisé un puissant code de calcul, le code SIESTA.

Avant de commencer les calculs, nous avons généré les pseudopotentiel et la base de projection. Puis, nous les avons optimisé et validé avec des calculs tests, notamment sur le dimer  $\text{Fe}_2$  et sur le Bulk-Modulus.

Nos calculs, montre que le fer bcc est ferromagnétique avec un paramètre de maille de  $2.87 \text{ \AA}$ , un moment magnétique de  $4.55 \mu_B$  soit  $2.275 \mu_B$  par atome. Pour l'énergie de cohésion elle est de  $4.96 \text{ eV/atome}$ . Comme, ils montrent aussi que le fer fcc est ferromagnétique avec un paramètre de maille de  $3.68 \text{ \AA}$ , un moment magnétique de  $10.41 \mu_B$  ( $2.60 \mu_B$  par atome), et une énergie de cohésion de  $4.81 \text{ eV}$  par atome.

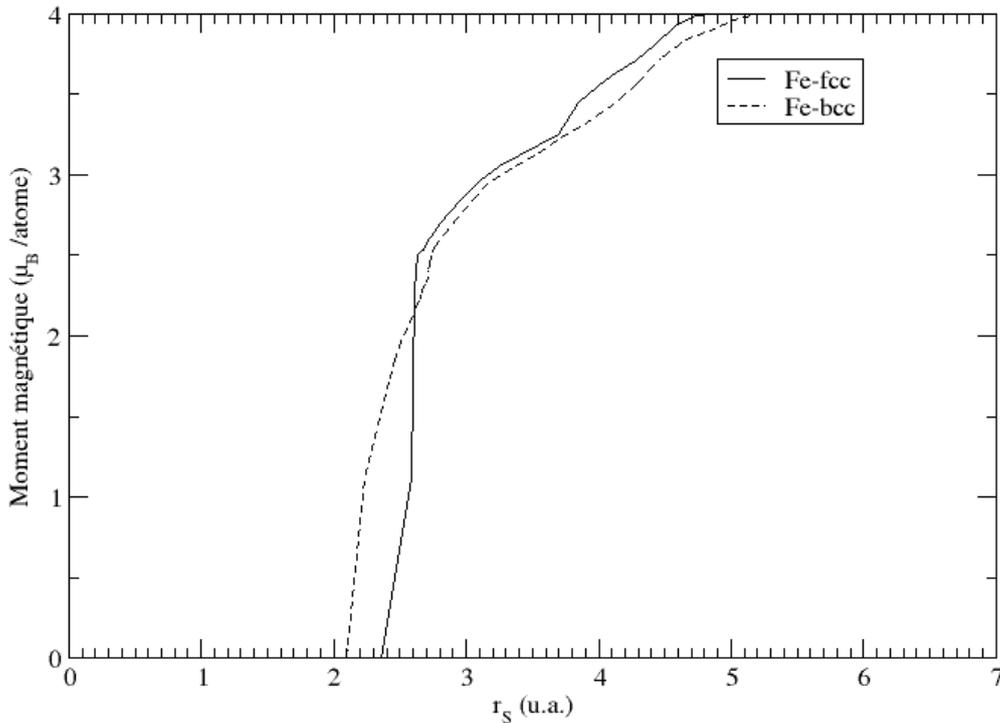


FIGURE 3.12 – Évolution du moment magnétique du fer bcc et fcc à l'état ferromagnétique (FE) en fonction du paramètre de maille.

Sur Figure 3.12, nous pouvons voir comment le fer passe d'une phase magnétique à une autre sous l'effet de la variation du paramètre du réseau (rayon de Wigner-Seitz). Pour des valeurs de  $r_s$  inférieures à  $2.60 \text{ u.a.}$ , le moment magnétique par atome dans la structure fcc est inférieur au moment magnétique de structure bcc, et passe s'annule

### ***Chapitre 3 : Évolution du moment magnétique du fer fcc et bcc en fonction du paramètre de réseau***

---

pour  $r_s = 2.35$  u.a.. Au dessus de 2.60 u.a., le moment magnétique du fer fcc est plus grand que le moment magnétique du fer bcc.

Ces résultats sont en accord qualitatif et quantitatif avec ceux de Anderson et ses collaborateurs [70, 71, 72] qui ont utilisé la méthode de la bande canonique, et aussi avec les valeurs expérimentales [73].



---

## Conclusion générale

---

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur le calcul *ab initio* des propriétés géométriques et des propriétés magnétiques du fer massif dans les phases bcc et fcc. et comment évoluent ces propriétés lorsque le paramètre de maille change. Nous avons utilisé pour cette étude le code SIESTA qui est très adapté pour ce type de calculs. Cette méthode qui permet aussi l'optimisation des structures par dynamique moléculaire, est développée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et elle utilise les pseudopotentiels avec des fonctions d'ondes exprimées dans une base d'orbitales atomiques localisées (LCAO).

Lors de la première phase, nous avons construit des pseudopotentiels qui ont été validés par le fait qu'on retrouve les mêmes valeurs de volume d'équilibre et du bulk modulus que celles déterminées expérimentalement. Pour le fer, l'utilisation de l'approximation de gradient généralisé à la place de l'approximation de la densité locale ainsi que l'ajout de corrections non linéaires de cœur sont nécessaires pour obtenir des résultats très fiables et en accord avec les résultats expérimentaux. Ainsi l'équation d'état que nous avons calculée s'accorde bien avec l'équation d'état expérimentale. À la deuxième phase de notre tâche, nous avons mis en œuvre une simulation de dynamique moléculaire *ab initio* à cellule variable (et à pression et température fixes) sur le fer, nous avons trouvé un chemin de transition qui apparaît également dans les résultats expérimentaux. Ici aussi, nous trouverons que la structure bcc à l'état ferromagnétique est la structure la plus stable.

Une comparaison détaillée de l'évolution des moments magnétiques des deux structures bcc et fcc a été faite. Il est particulièrement remarquable que pour la structure fcc le moment magnétique après la transition de phase est plus important. Cela indique déjà que le fer a des caractéristiques très inhabituelles. En effet, les atomes de fer possèdent une énergie thermique et vibrent autour de leur position d'équilibre. Cette vibration dé-

---

pend de la température mais aussi du voisinage des atomes, plus précisément du potentiel interatomique créé par les atomes voisins. L'augmentation du paramètre de maille dans la structure fcc, qui se traduit par une augmentation de volume, cause un phénomène de dilatation thermique. Lorsque le système est soumis à un réchauffement, la quantité de mouvement des particules qui le composent augmente. De plus une structure jumelle intermédiaire est apparue avant que la structure fcc ne se transforme complètement en structure bcc et disparaisse à un état d'équilibre. Ce qui confirme aussi que la structure la plus stable est celle de bcc à l'état ferromagnétique. Le chemin inverse de notre étude, i.e. réduire la taille de notre cellule qui se traduit par la diminution de volume, alors un phénomène de compression va se provoquer (qui cause une augmentation de pression). Ce qui pourrait être une simple représentation ou bien explication de ce qui se passe au niveau des cœurs des étoiles massives avant le phénomène de supernova. pression de dégénérescence n'est plus suffisante pour compenser la gravitation. C'est alors que se produit l'effondrement supernova.

Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* supplémentaires sont possibles pour confirmer ou bien améliorer nos résultats sur l'évolution du moment magnétique au cours de la transition des phases. Il reste surtout à améliorer le traitement théorique des corrélations électroniques comme ils ne sont pas bien pris en compte. On peut aussi penser que l'inclusion du spin-orbite peut améliorer les résultats.

---

## Bibliographie

---

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361-489 (1926)
- [2] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge philos : Soc 24, 89-426 (1928).
- [4] W. Pauli, Phys. Rev. 58, 719 (1940).
- [5] V. Z. Fock, Phys. Rev. 61, 126 (1930).
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1930).
- [7] E. P. Wigner, trans. Faraday. Soc. 34, 678 (1938).
- [8] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1928).
- [9] E. Z. Fermi, Phys. Rev. 48, 73 (1928).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [11] T. L. Gilbert, Phys. Rev. B, vol. 12, (1975).
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133(1965).
- [13] L. Hedin, B.I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [14] L. Hedin, B.I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [15] U. Von Barth, L. Hedin. J. Phys. C5, 1629 (1972).
- [16] D. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett 45, 4264 (1980).
- [17] J. Perdew and A. Zunger. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [18] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, J. Can. Phys. Rev. 58, 1200 (1980).
- [19] S. H. Vosko and L. Wilk, Phys. Rev. B 22, 3812 (1980).
- [20] C. S. Wang, B. M. Klein and H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. 54, 1852 (1985).

- 
- [21] D. Porezag and M.R. Perderson, *J. Chem. Phys.* 102, 9345(1995).
- [22] J. Backer, M. Muir and J. And zelm, *J. Chem. Phys.* 102, 2063(1995).
- [23] B. G. Johnson, P. M. W. Gill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 98, 5612 (1993).
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 97, 9173 (1992).
- [25] P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends. *Phys. Rev.* B54, 5326 (1996).
- [26] M. Kôrling and J. Hâglund, *Phus. Rev.* B45, 13293 (1992).
- [27] A. Garcia, C. Alsâsser, J. Zhu, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* B46, 9829 (1992); 47, 4150 (1993).
- [28] D. C. Langreth and J. P. Perdew. *Phys. Rev.* B21, 5469 (1980).
- [29] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981).
- [30] C. D. Huand , D. C. Langreth. *Phys. Scr.* 32, 391 (1985).
- [31] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* B33, 8822 (1986).
- [32] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B33, 8800 (1986).
- [33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [34] J. P. Perdew, Y. Wang and K. Burke, *Phys. Rev.* B57, 16533 (1996).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke and M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
- [36] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, F. Biet, H. Kachkachi, "Physique des solides", 986 (2002).
- [37] V. Heine, The pseudopotential concept, in H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, eds., *solid state physics vol. 24* (Academic press, Newyork) 1-36 (1970).
- [38] U. Von Barth and C. D. Gelatt, Validity of the frozen-côre approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Phys. Rev.* B21, 2222-2228 (1980).
- [39] W. E. Picket. pseudopotential methods in condensed matter applications, computer physics report 9, 115-198(1989).
- [40] E. Fermi, *Nuovo Cim.*, vol. 11, no. 3, pp. 157-166 (1934).
- [41] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.*, vol. 3, 1, 61 (1935).
- [42] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [43] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [44] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter. *phys. rev. B* 54, 1703 (1996).
- [45] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, "Hartwigsen-1998," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 7, pp. 3641-3662 (1998).

- [46] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [47] G. P. Kerker. *J. Phys. C* 13, L 189 (1980).
- [48] G. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199(1982).
- [49] H. S. Greenside and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 28, 535 (1983).
- [50] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 42, 1993 (1991).
- [51] S. G. Louie, S. Froyen and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 26,1738 (1982).
- [52] R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471 (1985).
- [53] M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 14 (1980).
- [54] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 72, 2384 (1980).
- [55] F. Bloch, *Zeitschrift für Phys.*, 52, 555–600 (1928).
- [56] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045–1097 (1992).
- [57] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen, *J. Phys. C Solid State Phys.*, 12, 4409–4422 (1979).
- [58] P. Ordejôn, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* 53, R 10441 (1996).
- [59] D. Sánchez-Portal, P. Ordejôn, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum chem.* 65. 453 (1997).
- [60] P. Ordejôn, D. A. Drabold, R. M. Martin and M. P. Grumbach, *Phys. Rev. B* 51, 1456 (1995).
- [61] P. Ordejôn, *Comp. Mat Science* 12, 157 (1998).
- [62] M. J. Gillan, G. D. Price, and D. Alfe, 401, 26–28(1999).
- [63] A. M. Dziewonski and D. L. Anderson, 25, 297-356 (1981).
- [64] *E. Diagram*, 3, 161–165 (1982).
- [65] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, and T. Morrison, *Phys. Rev. B* 25, 4412 (1982)
- [66] A. Rajabpour, L. Seidabadi, M. Soltanpour, *Procedia Materials Science*, 11, 391-396 (2015).
- [67] W. Pepperhoff, M. Acet, H. Zahres, and E. F. Wassermann, 49, 6012–6017 (1994).
- [68] R. L. David, “Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004,” CRC Press, (2004).
- [69] A. L. Sutton, W.H. Rothery, *Scilt V.46*, pp 1295-1309 (2010).
- [70] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, 28, 276–283 (1975).

- [71] U. K. Poulsen, J. Kollár, and O. K. Andersen, *J. Phys. F Met. Phys.*, (1976).
- [72] O. K. Andersen, J. Madsen, U. K. Poulsen, O. Jepsen, and J. Kollár, *Phys. B+C*, (1977).
- [73] W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon P. Oxford, (1964).



## Résumé :

Dans le cadre des applications technologiques à savoir l'enregistrement magnétique à haute densité, et aussi pour avoir la possibilité de sonder la température et la pression dans les étoiles massives en fin de vie via la détection de leurs moment magnétique, cette étude a porté sur l'évolution du comportement magnétique du fer bcc et fcc en fonction de paramètre structurale (paramètre de maille) affecté par les paramètres d'environnement, comme la température, la pression...

Les effets de variation de paramètre de maille sur le comportement magnétique du fer fcc et bcc ont été étudié. Dans ce but, plusieurs calculs ont été réalisées dans une plage de paramètre de maille autour de paramètre d'équilibre, en utilisant une approximation de gradient généralisé avec une correction non-linéaire de coeur. L'évolution de l'état ferromagnétique a révélé la transformation de phase du fer bcc vers une phase fcc. Plusieurs mécanismes qui pourraient engendrer le même phénomène (température ou pression).

Enfin, une comparaison détaillée de l'évolution des moments magnétiques des deux structures à montrer que après la transition de phase le moment magnétique du fer fcc est plus important. Cette approche a confirmé aussi que la structure la plus stable c'est celle du bcc.

## Abstract :

In the context of technological applications, namely high-density magnetic recording, and also to have the possibility of probing the temperature and pressure in massive stars at the end of their life via the detection of their magnetic moment, this study focused on the evolution of the magnetic behavior of iron bcc and fcc as a function of lattice parameter, as an essential structural parameter affected by environmental parameters, such as temperature, pressure, etc.

The effects of lattice parameter variation on the magnetic behavior of iron fcc and bcc have been studied. For this purpose, several calculations were performed in a lattice parameter range around equilibrium parameter, using a generalized gradient approximation with non-linear core correction (GGA-NLCC). Next, a phase transition from bcc iron to fcc phase was found. The magnetic moment of the fcc phase after the transition point seems to be more important. Several mechanisms that could generate the same phenomenon (temperature or pressure).



## ملخص:

في سياق التطبيقات التكنولوجية ، مثل التسجيل المغناطيسي عالي الكثافة ، وأيضا من أجل القدرة على سبر غور درجة الحرارة والضغط على مستوى النجوم الضخمة في نهاية حياتها من خلال الكشف عن عزمها المغناطيسي ، تركز هذه الدراسة على تطور السلوك المغناطيسي للحديد bcc و fcc بدلالة ثابت الشبكة البلورية ، كمعامل هيكلي أساسي يتأثر بعوامل المحيط ، مثل درجة الحرارة والضغط وما إلى ذلك. تمت دراسة تأثير تغير ثابت الشبكة البلورية على تطور العزم المغناطيسي للحديد bcc و fcc. لهذا الغرض ، تم إجراء العديد من الحسابات تغيير ثابت الشبكة، باستخدام تقريب التدرج المعمم مع تصحيح النواة غير الخطي GGA-NLCC. بعد ذلك ، تم العثور على مرحلة انتقالية من مرحلة الحديد bcc إلى مرحلة fcc. يبدو أن العزم المغناطيسي للحديد في مرحلة fcc بعد نقطة التحول أكثر أهمية. عدة آليات وعوامل خارجية يمكن أن تولد نفس الظاهرة المدروسة (مثل تغير درجة الحرارة أو الضغط).